

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

163. BAND

MIT 244 FIGUREN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

1
237
163

Inhalt des 163. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 10. Mai 1961)

	Seite
ODDENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER, J. RADELOFF und E. GERDAU, Das gyromagnetische Verhältnis des 137 keV Rotationsniveaus von Os^{186} . Mit 9 Figuren im Text	1
HEGENER, H.H.F., and F.E. OBENSHAIN, Mössbauer Effect for Ni^{61} with Applied Magnetic Fields. With 5 Figures in the Text.	17
SÖMER, H., und C. v. FRAGSTEIN, Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsquotienten von kolloidalem Gold. Ein Beitrag zur „Anomalie der optischen Konstanten“. Mit 6 Figuren im Text	27
SCHWAGER, E. A., Zur Elektrolumineszenz von ZnS/ZnO -Schmelzlingen. Mit 4 Figuren im Text.	44
MILLER, H., Elektronenausbeute bei Lithium-Ionenbeschuß von Bildwandlerflächen. Mit 6 Figuren im Text	56
ERNER, P., und E. KAPPLER, Zum Temperaturwechselversuch bei der plastischen Verformung der kubisch-flächenzentrierten Metalle. Mit 5 Figuren im Text	62
REITZOLD, J., Einige Bemerkungen zur Theorie des Mößbauer-Effektes	71
REINDT, W., The Plane-fronted Gravitational Waves	77
REILVIUS, M., P. KIENLE, K. BÖCKMANN und H. EICHER, Hyperfeinstrukturaufspaltung von rückstoßfreien γ -Linien: II. Das 8,42 keV-Niveau in Tm^{169} . Mit 1 Figur im Text	87
REINMANN, W., Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten. Mit 8 Figuren im Text	92
REIDU, J., Zur Theorie der magnetischen Widerstandsänderung III	108

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 31. Mai 1961)

REBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des Beginns der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung unter der Wirkung eines überkritischen Magnetfelds bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Feldes. Mit 8 Figuren im Text	119
REHRENS, E., Über die Energiebänder der Kettengitter vom Selen-Typ. Mit 4 Figuren im Text	140
RAJATHANARAYANAN, V., Raman Spectra of Crystalline Double Sulphates. With 3 Figures in the Text	144
RAYANAN, P. S., and K. VEDAM, Raman Spectrum of Strontium Titanate. With 1 Figure in the Text	158
RECHSLER, W., und G. GRÄFF, Bestimmung von Moleküleigenschaften des $\text{Tl}^{205}\text{F}^{19}$ aus kombinierten Stark-Zeeman-Effekt-Messungen mit der Molekularstrahl-Methode. Mit 9 Figuren im Text	165
RECHSCH, H., W. RAITH und M. REHMET, Die Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Änderungen beim Optischen Pumpen mit der Natrium- D_1 -Linie. Mit 4 Figuren im Text	197

	Seite
AGARWAL, DESH BANDHU, Hall Mobility of Degenerate Semiconductors. With 1 Figure in the Text	207
HENNING, J.J., Zur Analytizität der Streuamplitude und Unitarität des Streuoperators bei der π - π -Wechselwirkung. Mit 1 Figur im Text	211
HEINLOTH, K., Streuung subthermischer Neutronen an H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 . Mit 6 Figuren im Text	218
ORT, W., Zum Widerstandsverhalten sehr dünner Wismutschichten, insbesondere bei der Adsorption von Sauerstoff. Mit 7 Figuren im Text	230
KRAUS, K., Über die Energie-Impuls-Objekte des Gravitationsfeldes	240

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 8. Juni 1961)

HUNGER, K., und R.W. LARENZ, Das Mikrofeld im Plasma. Mit 1 Figur im Text . . .	245
HOEFT, J., Das Mikrowellenrotationsspektrum des Indiummonochlorids. Mit 4 Figuren im Text.	262
SCHÖNHOFER, A., Zur Theorie des Exzitons	277
SCHULZ, K., Gruppentheoretische Behandlung der Aufspaltung von Kristalltermen vermöge der Wechselwirkung äquivalenter Gitterteilchen. Mit 1 Figur im Text . . .	293
BEST, K.-J., Über die optische Absorption von Schichten aus $PbCl_2$ und des Systems $TlCl$ - KCl . Mit 10 Figuren im Text	309
MITTENDORF, H., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzsichten. IV. Die Systeme $KCl/TlCl$ und $RbCl/TlCl$. Mit 12 Figuren im Text	321
KRIMMEL, E., Elektronen-Interferenzen in der Umgebung der Brennnlinie einer magnetischen Quadrupollinse. Mit 18 Figuren im Text	339
LENZ, F., und E. KRIMMEL, Die allgemeine Intensitätsverteilung in der kohärent ausgeleuchteten Umgebung einer Kaustikfläche. Mit 5 Figuren im Text	356

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 22. Juni 1961)

LASSEN, L., Die Anlagerung von Zerfallsprodukten der natürlichen Emanationen an elektrisch geladene Aerosole (Schwebstoffe). Mit 2 Figuren im Text	363
BAUMANN, F., Lichtelektrische Messungen an stark gestörten Zinn-, Blei- und Cadmiumschichten. Mit 3 Figuren im Text	377
HUBER, H., Bremsstrahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome. Mit 5 Figuren im Text	382
FISCHER, F., Thermolumineszenz von KCl und $NaCl$ nach Röntgen- und UV-Bestrahlung bei Heliumtemperatur. Mit 21 Figuren im Text	401
REINSCH, CHR., Messung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und des mittleren logarithmischen Energieverlustes bei der Streuung langsamer Neutronen an Wasser und Eis. Mit 7 Figuren im Text	424
SAUERMAN, G., Zur Behandlung des Mehrkörperproblems der Festkörperphysik. Mit 1 Figur im Text	435
HECKMANN, P.H., K. GUBERNATOR, J. PÖYHÖNEN und A. FLAMMERSFELD, Kern-Isomerie bei In^{116} . Mit 2 Figuren im Text	451
VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY, Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part I (Liquids)	457
VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY, Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part II (Associative Liquids and Molten Substances)	463

	Seite
RAITH, W., Zur Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Messungen beim Optischen Pumpen. Mit 4 Figuren im Text	467
FICK, E., Grundlagen der Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. I. Mit 2 Figuren im Text	481
BROSS, H., und TH. RICKER, Experimentelle Bestimmung der galvanomagnetischen Konstanten von Kupfer-Einkristallen. Mit 9 Figuren im Text	489

Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 10. Juli 1961)

GEICK, R., Dispersionsmessungen an CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung. Mit 11 Figuren im Text	499
DIETZE, H.-D., und H. THOMAS, Bloch- und Néel-Wände in dünnen ferromagnetischen Schichten. Mit 4 Figuren im Text	523
SZABÓ, J., und I. ABONYI, Magneto hydrodynamische Wellen in zylindrischen Wellenleitern und in torusförmigem Resonator	535
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften dielektrischer Schichten mit kleinen Homogenitätsstörungen. Mit 10 Figuren im Text	539
KOPPELMANN, G., K. KREBS und H. LEYENDECKER, Optische Untersuchungen des Aufbaus von Kryolith-Aufdampfschichten. Mit 10 Figuren im Text	557
HÖNL, H., und CH. SOERGEL-FABRICIUS, Coriolis-Kräfte im Einstein-Kosmos und das Machsche Prinzip. Mit 1 Figur im Text	571
DIBBERN, U., Untersuchung der Elektronenkomponente von Einzellawinen mit dem Photomultiplier. Mit 10 Figuren im Text	582
BLICKS, H., N. RIEHL und R. SIZMANN, Reversible Leuchtzentren-Umwandlungen in ZnS-Phosphoren. Mit 4 Figuren im Text	594
Autorenverzeichnis	604



Digitized by the Internet Archive
in 2024

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Hamburg

Das gyromagnetische Verhältnis des 137 keV Rotationsniveaus von Os^{186}

Von

E. BODENSTEDT, H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER,
J. RADELOFF und E. GERDAU

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. März 1961)

The rotation of the angular correlation of the 631 keV–137 keV γ - γ -cascade in the decay of Re^{186} in an external magnetic field of 53 500 gauss was determined to:

$$\omega\tau = 0.098 \pm 0.008.$$

The half life of the 137 keV level was measured as:

$$T_{\frac{1}{2}} = (0.84 \pm 0.03) \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

The coincidences between the 137 keV γ -radiation and the β -group of 927 keV maximum energy were used in connexion with a time to pulse height converter circuit.

The coefficients of the angular correlation of the 631 keV–137 keV γ - γ -cascade were found as:

$$A_2 = -0.073 \pm 0.010; \quad A_4 = +0.310 \pm 0.014.$$

These values imply corrections for 3.9% admixture of internal bremsstrahlung and a 1% contribution by K - X -radiation. The solid angle-corrections were done according to the formula given by E. ROSE.

The comparison with the theoretical coefficients for a $(2^+ 2^+ 0^+)$ -cascade shows that the multipolarity of the 631 keV radiation is pure $E2$, the $M1$ admixture being less than 0.1%. This result is in agreement with the K -selection rule. There is no appreciable attenuation by internal fields. The comparison with the theoretical angular correlation gives for the integral attenuation factor:

$$G_4 = 0.95 \pm 0.04;$$

Assuming only attenuation by electric quadrupole interaction one gets for:

$$G_2 = 0.92 \pm 0.07;$$

The nuclear g -factor of the 137 keV rotational state was derived from these results without any further correction as:

$$g_R = +0.316 \pm 0.028.$$

1. Einführung

Die bisher bekannten Messungen an g -Faktoren von Rotationsniveaus von gg -Kernen im Gebiet zwischen $A=150$ und $A=190$ ¹⁻¹¹ ergeben fast ausschließlich Werte, die etwas unterhalb von Z/A liegen. Theoretische Untersuchungen von S.G. NILSSON* unter Verwendung der „Paarungs-Korrelationen“ führen ebenfalls auf Werte unterhalb von Z/A . Unbefriedigend ist bis jetzt die geringe Genauigkeit, die bei der experimentellen Bestimmung von g_K -Faktoren erzielt wurde. Der Grund liegt darin, daß in den meisten Fällen erhebliche systematische Fehler vorliegen können, die ihre Ursache in inneratomaren Feldern haben.

In dieser Arbeit wurde der g -Faktor des 137 keV-Niveaus von Os¹⁸⁶ bestimmt durch die Messung der Beeinflussung der Winkelkorrelation der 631 keV—137 keV γ - γ -Kaskade im Zerfall von Re¹⁸⁶ durch ein äußeres Magnetfeld von 53 500 Gauß. Im vorliegenden Fall sind die systematischen Fehler besonders klein, da die Winkelkorrelation fast nicht gestört ist und die Atomhüllen nicht paramagnetisch sind. Erschwert wird die Bestimmung dieses g -Faktors einmal dadurch, daß nur 1⁰/₀₀ der Zerfälle des Mutterisotops Re¹⁸⁶ auf das obere Niveau der Kaskade führen. Ferner erfordert die kurze Lebensdauer des mittleren Niveaus ein besonders starkes Magnetfeld, um eine meßbare Verschiebung der Winkelkorrelation zu erhalten.

2. Der Zerfall des Re¹⁸⁶

Das Zerfallsschema des Re¹⁸⁶ (s. Fig. 1) ist auf Grund der Untersuchungen von F.R. METZGER und R.D. HILL¹², von R.M. STEFFEN¹³ und von F.T. PORTER et al.¹⁴ sicher bekannt.

* Wir danken Herrn S.G. NILSSON für die Mitteilung seiner Resultate vor der Veröffentlichung.

¹ DEBRUNNER, P., W. KÜNDIG u. P. SCHERRER: *Helv. phys. Acta* **31**, 326 (1958).

² GOLDRING, G., and R.P. SCHARENBERG: *Phys. Rev.* **110**, 704 (1958).

³ SUGIMOTO, K., A. MIZOBUCHI and H. YAMAMOTO: *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 1548 (1958).

⁴ BODENSTEDT, E., E. MATTHIAS, H. J. KÖRNER, E. GERDAU, F. FRISIUS and D. HOVESTADT: *Nuclear Phys.* **15**, 239 (1960).

⁵ MANNING, G., and J. ROGERS: *Nuclear Phys.* **19**, 675 (1960).

⁶ BODENSTEDT, E., H. J. KÖRNER, C. GÜNTHER and J. RADELOFF: *Nuclear Phys.* **22**, 145 (1961).

⁷ DEBRUNNER, P., u. W. KÜNDIG: *Helv. phys. Acta* **33**, 395 (1960).

⁸ KÜNDIG, W.: Preprint, soll erscheinen in *Helv. phys. Acta*.

⁹ STIENING, R., and M. DEUTSCH: Preprint, soll erscheinen in *Phys. Rev.*

¹⁰ KARLSSON, E., C.-A. LERJEFORS and E. MATTHIAS: Preprint, soll erscheinen in *Nuclear Phys.*

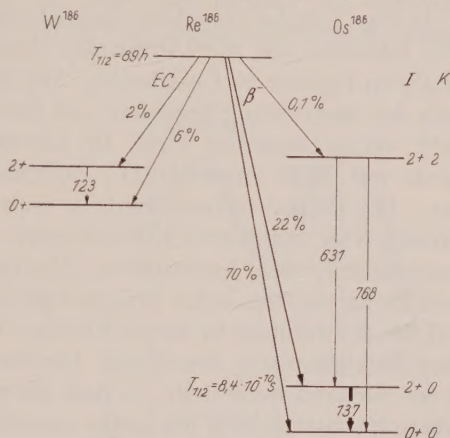
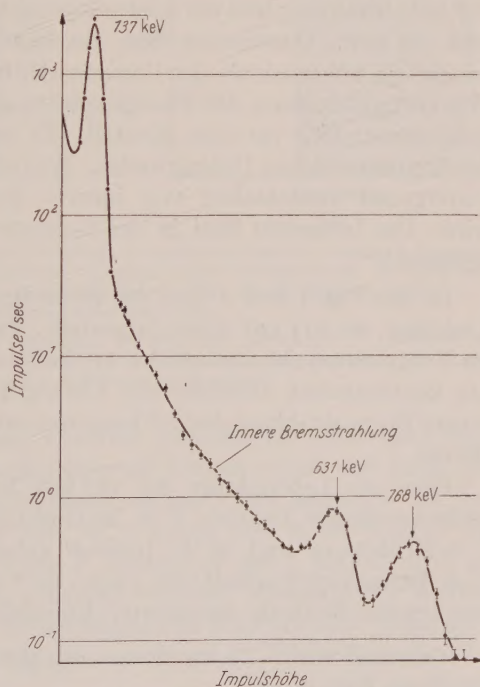
¹¹ LERJEFORS, C.-A., E. MATTHIAS and E. KARLSSON: Preprint, soll erscheinen in *Nuclear Phys.*

¹² METZGER, F.R., and R.D. HILL: *Phys. Rev.* **82**, 646 (1951).

¹³ STEFFEN, R.M.: *Phys. Rev.* **82**, 827 (1951).

¹⁴ PORTER, F.T., T.B. NOVEY and F. WAGNER jr.: *Phys. Rev.* **103**, 921 (1956).

Auf dem 0^+ -Grundniveau des gg -Kerns Os^{186} baut sich eine Rotationsbande auf, von der im Zerfall von Re^{186} nur das erste angeregte Niveau vom Spin 2^+ beobachtet wurde. Die nächst höheren Terme vom Spin 4^+ und 6^+ sind aus dem EC-Zerfall von Ir^{186} bekannt. β -Zerfälle vom Re^{186} auf diese Niveaus sind zu hoch verboten, um eine merkliche Intensität zu haben. Auch die γ -Übergänge vom 768 keV-Niveau auf die höheren Rotationsterme haben eine äußerst geringe Übergangswahrscheinlichkeit, so daß sie noch nicht nachgewiesen werden konnten. Für den Spin des 768 keV-Niveaus wurde von J. P. HURLEY und P. S. JASTRAM¹⁵, von W. J. KING und M. W. JOHNS¹⁶ und von T. LINDQVIST und I. MARKLUND¹⁷ der Wert 2^+ angegeben. Diese Zuordnung beruht in allen drei Fällen auf Messungen der Winkelkorrelation der 631 keV — 137 keV γ - γ -Kaskade. T. LINDQVIST und I. MARKLUND interpretieren das 768 keV-Niveau als ein Vibrationsniveau. Es ist zunächst überraschend, daß vom 768 keV-Niveau das 4^+ Niveau der Bande nicht mit merklicher Intensität erreicht wird, obwohl hier ein $E2$ -Übergang möglich sein sollte. Berechnet man jedoch das Intensitätsverhältnis dieses


 Fig. 1. Zerfallsschema des Re^{186}

 Fig. 2. Impulshöhenspektrum des Re^{186}

¹⁵ HURLEY, J. P., and P. S. JASTRAM: Phys. Rev. **95**, 627 A (1954).

¹⁶ KING, W. J., and M. W. JOHNS: Canad. J. Phys. **37**, 755 (1959).

¹⁷ LINDQVIST, T., and I. MARKLUND: Nuclear Phys. **4**, 189 (1957).

Übergangs zum 768 keV-Übergang nach dem Bohr-Mottelson-Modell¹⁸, so ergibt sich nur $\sim 10^{-4}$.

In Fig. 2 ist das Impulshöhenspektrum einer Re^{186} -Quelle dargestellt. Wir erhielten die Re^{186} -Präparate durch Neutronenbestrahlung von Re_2O_7 im Reaktor in Geesthacht. Alle Messungen wurden erst 14 Tage nach der Bestrahlung begonnen, um Beimischungen des 18-Std-Isotops Re^{188} vernachlässigbar klein zu halten. Das Impulshöhenspektrum wurde mit Hilfe eines NaJ(Tl) -Szintillationsspektrometers aufgenommen. Die Präparatstärke wurde so weit reduziert, daß die „Summen-Linien“ von zufälligen Koinzidenzen zweier niederenergetischer γ -Quanten nicht mehr hervortraten. Um Beiträge äußerer Bremsstrahlung klein zu halten, wurde das Präparat auf einer dünnen Folie aufgebracht und die β -Strahlung in 30 cm Abstand hinter einem Bleikollimator in einer Plexiglasplatte absorbiert. Der NaJ -Detektor wurde in weiteren 30 cm Abstand aufgestellt, so daß die in der Plexiglasplatte erzeugte äußere Bremsstrahlung nur unter sehr kleinem Raumwinkel beobachtet wird. Im Impulshöhenspektrum findet man die Photo-Linien der 137 keV-Strahlung und der hochenergetischen γ -Übergänge von 631 keV und 768 keV. Dazwischen liegt ein kontinuierlicher Untergrund, der wesentlich höher ist als der Compton-Untergrund der oberen γ -Linien. Wir entfernten dann die Plexiglasplatte und absorbierten die β -Strahlung unmittelbar vor dem Kristall. Es ergab sich keine Veränderung des kontinuierlichen Untergrundes. Wir nehmen deshalb an, daß dieser Untergrund vornehmlich von innerer Bremsstrahlung hervorgerufen wird. Die Intensität liegt in der Größenordnung, die man theoretisch erwartet^{18a}.

In den Fig. 3 und 4 sind die Koinzidenzspektren mit der 137 keV-Linie bzw. der 631 keV-Linie dargestellt. Es ist bemerkenswert, daß auch im Koinzidenzspektrum mit der 137 keV-Linie ein zu niederen Energien hin kontinuierlich zunehmender Untergrund auftritt, den wir auf die innere Bremsstrahlung des β -Übergangs auf das 137 keV-Niveau zurückführen.

Über die Lebensdauer des 137 keV-Niveaus gibt es mehrere sich widersprechende Angaben. F. K. MCGOWAN¹⁹ fand $T_{\frac{1}{2}} = (8 \pm 1) \cdot 10^{-10}$ sec, C. C. McMULLAN und M. W. JOHNS²⁰ gaben $(18 \pm 4) \cdot 10^{-10}$ sec an, und E. E. BERLOVICH²¹ erhielt $(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ sec. Diese drei Messungen verwenden die Methode verzögerter Koinzidenzen. Aus der Messung des

¹⁸ KERMAN, A. K.: Nuclear Rotational Motion, in ENDT-DEMEUR, Nuclear Reaktionen, Kap. X, §6.

^{18a} WANG CHANG, C. S., and D. L. FALKOFF: Phys. Rev. **76**, 365 (1949).

¹⁹ MCGOWAN, F. K.: Phys. Rev. **81**, 1066 (1951).

²⁰ McMULLAN, C. C., and M. W. JOHNS: Phys. Rev. **91**, 418 (1953).

²¹ BERLOVICH, E. E.: Soviet Phys. JETP **6**, 1176 (1958).

Wirkungsquerschnitts für Coulomb-Anregung des 137 keV-Niveaus leiteten F.F. BURHAN et al.²² den Wert $(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-10}$ sec her.

Winkelkorrelationen können bei einer Lebensdauer des mittleren Niveaus in der Größenordnung von 10^{-9} sec durch inneratomare Felder

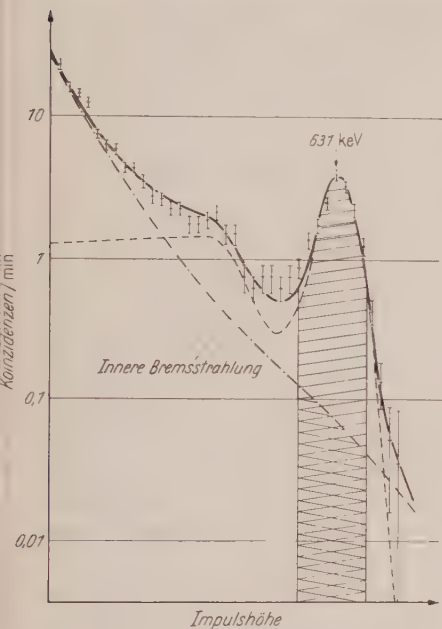


Fig. 3

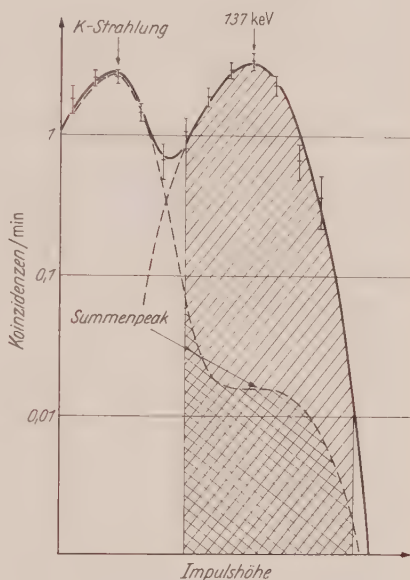


Fig. 4

Fig. 3. Koinzidenzspektrum mit der 137 keV-Strahlung. Das gemessene Spektrum setzt sich zusammen aus der 631 keV-Linie und einem kontinuierlichen Untergrund innerer Bremsstrahlung. Der schraffierte Bereich gibt die Einstellung des Einkanaldiskriminators auf die 631 keV-Photolinie für die Winkelkorrelationsmessung wieder

Fig. 4. Koinzidenzspektrum mit der 631 keV-Strahlung. Der schraffierte Bereich gibt die Einstellung des Einkanaldiskriminators auf die 137 keV-Photolinie für die Winkelkorrelationsmessung wieder. Die Analyse der Beimischung von K-Strahlung ist eingetragen

empfindlich gestört sein. Man erwartet insbesondere elektrische Störungen, da Os¹⁸⁶ zu den stark deformierten Kernen gehört und damit ein großes elektrisches Quadrupolmoment vorliegt. Die Resultate der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen von W. J. KINGS und M. W. JOHNS¹⁶ an wäßrigen ReO₄⁻-Quellen sowie von T. LINDQVIST und I. MARKLUND¹⁷ an metallischen Quellen weichen erheblich von den theoretischen Werten ab. Die Verfasser deuten die Abweichungen als inneratomare Störungen. T. B. NOVEY et al.²³ folgern dagegen aus ihren $\beta\gamma$ -Winkelkorrelations-

²² BURHAN, F. E., D. H. RESTER and C. M. CLASS: Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 98 (1959).

²³ NOVEY, T. B., M. S. FREEDMAN, F. T. PORTER and F. WAGNER jr.: Phys. Rev. 103, 942 (1956).

messungen an wäßrigen ReO_4^- -Quellen und aus theoretischen Abschätzungen, daß die Abschwächung durch innere Felder höchstens 5 bis 10% betragen.

Für die Bestimmung des g -Factors des 137 keV-Niveaus aus der Messung der Drehung der Winkelkorrelation der 631 keV—137 keV γ - γ -Winkelkorrelation im äußeren Magnetfeld ist eine Neubestimmung der Lebensdauer des 137 keV-Niveaus sowie eine neue Untersuchung über die Größe der Störungen durch inneratomare Felder erforderlich.

3. Die Messung der Halbwertszeit des 137 keV-Niveaus

Es wurden verzögerte Koinzidenzen zwischen der β -Gruppe mit 927 keV Maximalenergie und der 137 keV- γ -Strahlung gemessen. Die Messungen wurden mit einem schnellen Zeit-Impulshöhen-Konverter

ausgeführt, wie er von R. E. GREEN und R. E. BELL²⁴ beschrieben wurde. Die Analyse des Zeit-Impulshöhen-spektrums erfolgte mit einem RCL 128-Kanal-Diskriminator. Mit dieser Anordnung ist es möglich, die Halbwertszeit direkt aus dem logarithmischen Abfall der Auflösungskurve zu entnehmen.

Der β -Zähler bestand aus einem $1\frac{1}{2}'' \times 2$ mm Anthrazen-Kristall mit einem RCA 6342 A Multiplier, als Gamma-Zähler wurde ein $1\frac{1}{2}'' \times 1''$ NE 102 Plastic Szintillator mit dem gleichen Multiplier verwandt. Impulse zwischen 800 und 900 keV-Elektronenenergie wurden im β -Zähler nachgewiesen. Der Gamma-Zähler wurde auf eine Elektronenenergie von 20 bis 40 keV eingestellt. Ein Aluminium-Absorber von 2 mm Dicke verhinderte, daß β -Teil-

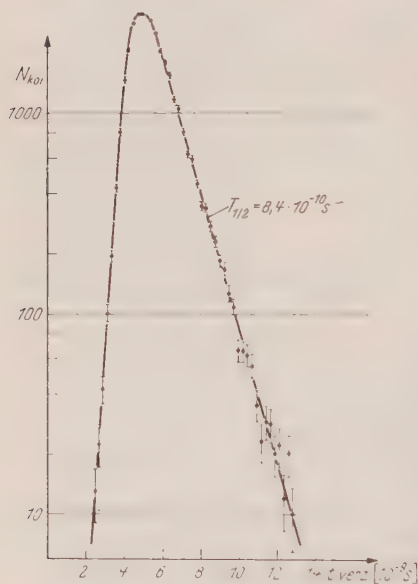


Fig. 5. Messung der Halbwertszeit des 137 keV-Niveaus

chen im Gamma-Zähler registriert wurden. Bei dieser Einstellung der Apparatur können keine Störungen durch β - γ -Koinzidenzen mit den 631 und 768 keV-Gamma-Quanten im Zerfall des Re^{183} auftreten.

Die Impulshöhenspektren hinter dem Zeit-Impulshöhen-Konverter wurden mehrfach aufgenommen. Durch Verwendung verschiedener Laufzeitkabel wurden zusätzliche bekannte Verzögerungen zwischen den

²⁴ GREEN, R. E., and R. E. BELL: Nucl. Instrum. **3**, 127 (1958).

koinzidenten Impulsen eingefügt. Die dadurch hervorgerufenen Verschiebungen der Schwerpunkte der einzelnen Kurven ergeben die Eichung der Zeit-Impulshöhen-Skala. Die Lebensdauer des 137 keV-Niveaus erhielten wir aus dem logarithmischen Abfall der Einzelkurven. Eine dieser Kurven ist in Fig. 5 dargestellt.

Das Resultat für die Lebensdauer ist:

$$T_{\frac{1}{2}} = (0,84 \pm 0,03) \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

Der angegebene Fehler ist durch die Unsicherheit der Eichung bestimmt.

4. Die Messung der Winkelkorrelation der 631 keV—137 keV γ - γ -Kaskade

Wir benutzten flüssige Quellen in Form von verdünnten wäßrigen Lösungen von HReO_4 . Die Messung wurde mit einer vollautomatischen Zwei-Detektor-Winkelkorrelationsapparatur durchgeführt. Die Auflösung der „fast-slow“-Koinzidenz betrug $2\tau = 17 \times 10^{-9} \text{ sec}$. Die niederenergetische γ -Strahlung wurde mit einem 6 mm dicken NaJ-Kristall von $1\frac{1}{2}'' \circ$ registriert, während als Detektor für die 631 keV-Strahlung ein Standardkristall von $1\frac{1}{2}'' \times 1''$ verwandt wurde, der frontal mit einem 1 mm dicken Bleiabsorber versehen war. Es wurden konische Bleiabschirmungen gegen Streustrahlung benutzt. Der Abstand Quelle—Vorderkante Kristall betrug 72 mm. Die Einstellung der Einkanal-diskriminatoren auf die Photolinien der beiden γ -Strahlungen geht aus den Fig. 3 und 4 hervor. Das Präparat wurde alle 3 bis 4 Tage erneuert. Die mittlere Einzelzählrate in den beiden Einkanälen betrug: 18000/sec bzw. 13/sec, die mittlere Koinzidenzzählrate lag bei 0,05/sec mit 0,004 zufälligen Koinzidenzen/sec. Alle 10 min wurde der Winkel geändert, und bei jeder Winkelstellung wurde insgesamt etwa 300mal gemessen. Das Resultat ist in Fig. 6 dargestellt.

Trotz des einfachen Zerfallsschemas sind kleine Korrekturen für Beimischungen von Störkoinzidenzen anzubringen. Das Resultat der Analyse der Beimischungen ist in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Bei der gewählten Einstellung des Einkanal-diskriminatoren auf die 137 keV-Linie werden 1% der Koinzidenzen von der K-Strahlung beigetragen. Dieser Anteil ist so groß, da durch die hohen Einzelzählraten zufällige Koinzidenzen zweier K-Strahlungsquanten eine merkliche Summenlinie unter der 137 keV-Photolinie ergeben. Die Höhe dieser Summenlinie, die in Fig. 3 eingezeichnet ist, wurde aus der mittleren Einzelzählrate berechnet. Dieser Rechnung liegt eine experimentelle Untersuchung der analogen Summenlinie zweier zufällig koinzidenter 137 keV-Quanten zugrunde. Die Analyse des Koinzidenzspektrums mit der

137 keV-Linie (s. Fig. 4) ergab im hochenergetischen Kanal eine Beimischung von 3,9% von Koinzidenzen mit innerer Bremsstrahlung. Im Gegensatz zur K -Strahlung sollte die Winkelkorrelation zwischen der inneren Bremsstrahlung und der 137 keV-Strahlung nicht isotrop sein: die β - γ -Winkelkorrelation hat nämlich nach den Messungen von T. B. NOVEY et al.²³ am oberen Ende des β -Spektrums eine Anisotropie von 13% mit den Koeffizienten: $A_2 = 0,083$ und $A_4 = 0$. Wegen der vorzugsweisen Emission der Bremsstrahlungsquanten in Vorwärtsrichtung muß die gleiche Winkelkorrelation mit abgeschwächten Koeffizienten für die

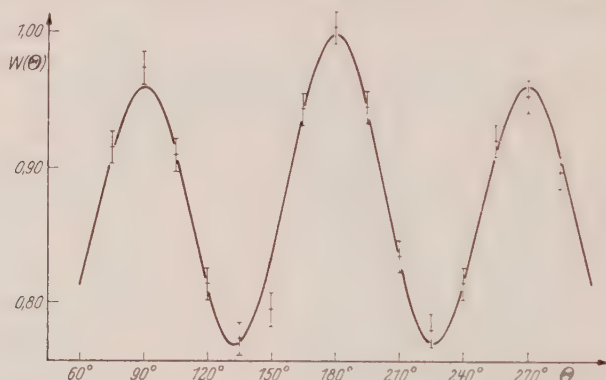


Fig. 6. Winkelkorrelation der 631 keV- 137 keV- $\gamma\gamma$ -Kaskade. Die eingetragene Kurve ist das Resultat der Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es sind noch keine Korrekturen für die Öffnungswinkel der Detektoren angebracht

innere Bremsstrahlung gültig sein. Da die Stärke der Abschwächung schwierig zu berechnen ist, wurde bei der Korrektur der 631 keV - 137 keV-Winkelkorrelation für die innere Bremsstrahlung angesetzt:

$$A_2 = +0,042 \pm 0,042 \quad \text{und} \quad A_4 = 0.$$

Nach Korrektur für die Beimischungen erhielten wir für die Winkelkorrelation der 631 keV-137 keV-Kaskade:

$$W(\Theta) = 1 - (0,073 \pm 0,010) \cdot P_2(\cos \Theta) + (0,310 \pm 0,014) \cdot P_4(\cos \Theta).$$

Beim Vergleich mit theoretischen Winkelkorrelationsfunktionen wurde vorausgesetzt, daß die Spinzuordnungen 0^+ und 2^+ für das Grundniveau und das erste angeregte Niveau richtig sind. Für das 768 keV-Niveau wurden zunächst alle Werte zwischen 0 und 5 zugelassen. Allein auf Grund der beobachteten Vorzeichen von A_2 und A_4 ergibt sich als einzige Lösung der Spin 2 in Übereinstimmung mit den Resultaten von J. P. HURLEY und P. S. JASTRAM¹⁵, von W. J. KING und M. W. JOHNS¹⁶ und von T. LINDQVIST und I. MARKLUND¹⁷. Zur Analyse des $M1/E2$ -Mischungsverhältnisses des oberen Übergangs wurde die Methode von

R. G. ARNS und M. L. WIEDENBECK²⁵ angewandt. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, kommt auf Grund des experimentellen Wertes von A_4^1 nur ein $Q \geq 0,9$ in Frage. Bei Berücksichtigung des experimentellen Wertes für A_2^1 erhöht sich die untere Grenze für Q auf 0,999. Daraus folgt, daß der experimentelle Wert von A_4^1 und damit auch der experimentelle Wert von A_4 um etwas mehr als ein Fehlerintervall unter dem theoretischen Wert liegt. Der integrale Abschwächungsfaktor für A_4 ist damit:

$$G_4 = 0,95 \pm 0,04.$$

Unter der Annahme, daß die Abschwächung auf der Wechselwirkung inneratomarer elektrischer Felder mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns im mittleren Niveau beruht, ergibt sich nach der Theorie von A. ABRAGAM und R. V. POUND²⁶ für G_2 :

$$G_2 = 0,92 \pm 0,07.$$

Das Resultat, daß die Abschwächung durch innere Felder bei Quellen in Form von wäßrigen Lösungen von ReO_4^- -Ionen höchstens einige Prozent beträgt, bestätigt die Ergebnisse der β - γ -Winkelkorrelationsmessungen von T. B. NOVEY et al.²³ und steht im Widerspruch zu den Messungen von W. J. KING und M. W. JOHNS¹⁶. T. LINDQVIST und I. MARKLUND¹⁷ erhielten bei ihren γ - γ -Winkelkorrelationsmessungen ebenfalls wesentlich kleinere Koeffizienten. Sie verwandten jedoch eine feste metallische Quelle, so daß unsere Werte mit ihren Werten nicht unmittelbar zu vergleichen sind.

W. J. KING und M. W. JOHNS¹⁶ wählten bei ihren Winkelkorrelationsmessungen eine andere Einstellung des Einkanaldiskriminators für die hochenergetische Linie. Zur Erzielung einer höheren Koinzidenzzählrate verwandten sie alle Impulse oberhalb 200 keV. Wie aus der Analyse des Koinzidenzspektrums in Fig. 4 hervorgeht, hat dies eine beträchtliche Beimischung von innerer Bremsstrahlung zur Folge. Um

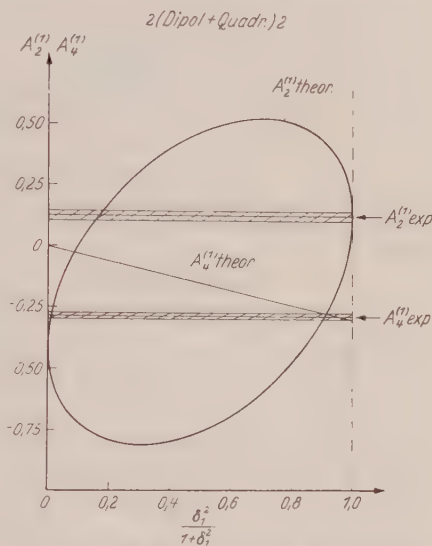


Fig. 7. Vergleich des experimentellen Resultats für die Winkelkorrelation der 631 keV - 137 keV $\gamma\gamma$ -Kaskade mit den theoretischen Koeffizienten einer $(2^+ 2^+ 0^+)$ -Kaskade. Analyse des $M1/E2$ Mischungsverhältnisses für den ersten Übergang nach der Methode von R. G. ARNS und M. L. WIEDENBECK

²⁵ ARNS, R. G., and M. L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **111**, 1631 (1958).

²⁶ ABRAGAM, A., and R. V. POUND: Phys. Rev. **92**, 943 (1953).

zu prüfen, ob dies die Erklärung der Diskrepanz ist, führten wir ebenfalls eine Winkelkorrelationsmessung unter Verwendung dieser Einstellung der Diskriminatoren durch. Wir erhielten:

$$W(\Theta) = 1 - (0,018 \pm 0,006) \cdot P_2(\cos \Theta) + (0,122 \pm 0,008) \cdot P_4(\cos \Theta).$$

Der Koeffizient A_4 stimmt jetzt gut mit dem Wert von W. J. KING und M. W. JOHNS¹⁶ überein, während für den Koeffizienten A_2 immer noch eine kleine Diskrepanz bestehen bleibt. Nach Subtraktion des Anteils der γ - γ -Korrelation ergibt sich für die Winkelkorrelation der inneren Bremsstrahlungsquanten oberhalb 200 keV mit der 137 keV γ -Strahlung:

$$W(\Theta) = 1 + (0,034 \pm 0,018) \cdot P_2(\cos \Theta) + (0,00 \pm 0,02) \cdot P_4(\cos \Theta).$$

Wie erwartet ist der Koeffizient von A_2 von 0 verschieden und hat das gleiche Vorzeichen, wie der entsprechende Koeffizient in der β - γ -Korrelation.

5. Der g -Faktor des 137 keV-Niveaus

Zur experimentellen Bestimmung des g -Faktors des 137 keV-Niveaus wurde die Verschiebung der Winkelkorrelation der 631 keV - 137 keV γ - γ -Kaskade durch ein äußeres Magnetfeld von 53 500 Gauß bestimmt.

Zur Erzielung ausreichender Statistik wurde eine Drei-Detektor-Koinzidenzapparatur verwandt. Jeder der drei NaJ-Detektoren registriert in zwei getrennten Einkanaldiskriminatoren die beiden γ -Quanten der Kaskade. In sechs getrennten „fast-slow“-Koinzidenzkreisen werden die Koinzidenzen aller sechs möglichen Kombinationen gleichzeitig registriert. Fig. 8 zeigt den Magneten mit den Detektoren. Die Konstruktion des Magneten beruht auf einer Untersuchung von L. DREYFUS²⁷.

Bei einem Gesamtgewicht von 3,5 t und einer Verlustleistung von 37 kW ergibt sich bei 3,7 mm Polschuhabstand ein Magnetfeld von 53 500 Gauß. Die Spulen bestehen aus einem quadratischen Kupferleiter von 12×12 mm Querschnitt mit einer Innenbohrung von 7 mm \varnothing . Im Kühlwasserkreislauf sind die einzelnen Doppellagen der Magnetspulen parallel geschaltet, um den Strömungswiderstand niedrig zu halten, während sie elektrisch hintereinander liegen. Die Formgebung der drei Joche ist durch die Forderung bestimmt, bei großem Schwenkbereich der Detektoren ein möglichst niedriges Streufeld zu erzielen. Der freie Schwenkbereich der drei Detektoren ist jeweils 60°.

Bei dem in der Tabelle aufgeführten Meßturnus von neun verschiedenen Winkelstellungen der Detektoren mißt jede der sechs Koinzidenzen unabhängig die Winkelkorrelation an neun verschiedenen Winkeln alle 15° zwischen 60° und 180°.

Die Empfindlichkeit der Photomultiplier gegen Magnetfelder macht die Verwendung von Lichtleitern und Eisenabschirmungen erforderlich.

²⁷ DREYFUS, L.: Elektrotechn. u. Masch.-Bau 53, 205 (1935).

Die Plexiglaslichtleiter in Form zweier hintereinandergesetzter Rotationsellipsoide sind fast ideale Lichtleiter und haben gegenüber anderen For-

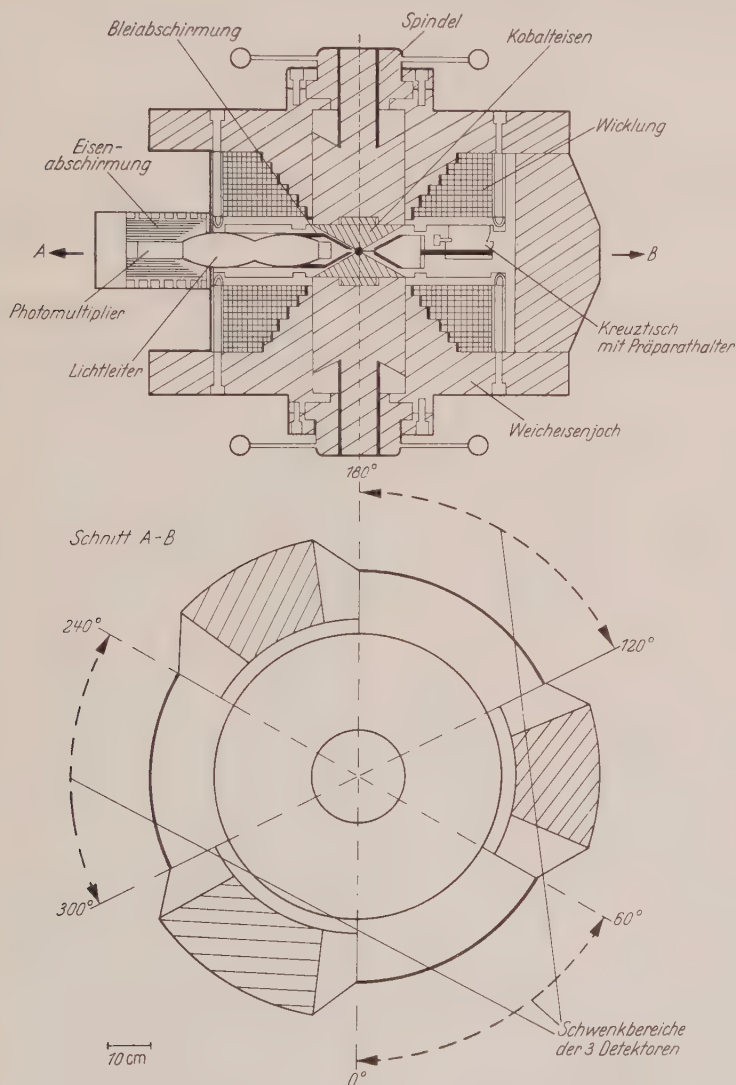


Fig. 8. Skizze des Magneten und der Detektoren für die Messung des g -Faktors

men die besonderen Vorteile, daß alle Lichtwege ungefähr gleich lang sind und daß die Ausfallswinkel den Einfallswinkeln gleich sind. Die Konsequenz ist, daß keine Laufzeitstreuungen auftreten und daß das

Tabelle. Winkelstellungen der Detektoren bei einem Meßturnus der Drei-Detektor-Winkelkorrelationsapparatur

Lfd. Nr.	Stellung des Detektors I	Stellung des Detektors II	Stellung des Detektors III	\angle I, II	\angle II, III	\angle III, I
1.	0°	180°	300°	180°	120°	60°
2.	30°	135°	300°	105°	165°	90°
3.	60°	135°	270°	75°	135°	150°
4.	60°	180°	240°	120°	60°	180°
5.	15°	180°	270°	165°	90°	105°
6.	15°	150°	300°	135°	150°	75°
7.	60°	120°	300°	60°	180°	120°
8.	60°	150°	255°	90°	105°	165°
9.	30°	180°	255°	150°	75°	135°

vornehmlich unter kleinen Einfallswinkeln aus dem Kristall in den Lichtleiter eintretende Licht auch mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Lichtleiter in die Photokathode gelangt, ohne an der dazwischenliegenden Silikonölschicht reflektiert zu werden.

Die Eisenabschirmung besteht aus einem μ -Metallzylinder und weiteren sieben Weicheisenzylindern, die zum Teil in einzelne Ringe aufgespalten sind. Um zu prüfen, ob die Abschirmung ausreichend war, wurde die isotrope Winkelkorrelation zwischen der 30 keV-K-Strahlung und der 355 keV- γ -Strahlung eines Ba^{133} -Präparats mit und ohne Magnetfeld gemessen. Es zeigte sich keine Beeinflussung.

Die Re^{186} -Präparate wurden in Form von wäßrigen Lösungen von HReO_4 hergestellt. Es wurden zylindrische Plexiglasbehälter benutzt mit den Innenmaßen: 2,5 mm Höhe, und 2,5 mm \varnothing . Der Abstand zwischen Präparat und Vorderkante der Kristalle betrug 62 mm. Das Resultat der Winkelkorrelationsmessungen für beide Feldrichtungen

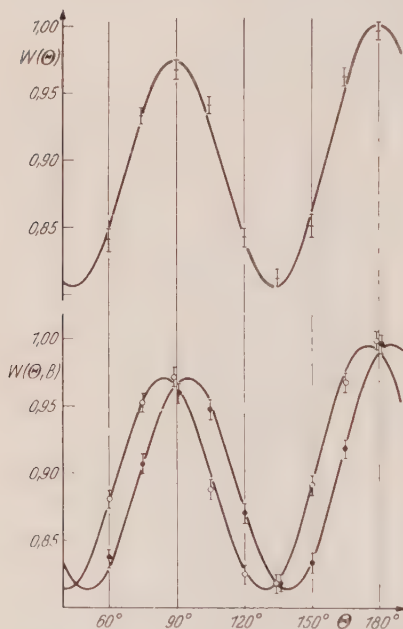


Fig. 9. Messung des g -Faktors des 137 keV-Niveaus. \perp Meßpunkte der Winkelkorrelation der 31 keV-137 keV-Kaskade ohne äußeres Magnetfeld. \uparrow = Meßpunkte der gleichen Winkelkorrelation bei 53 500 G; Feldrichtung \uparrow ; \downarrow = entsprechende Messung bei Feldrichtung \downarrow .

und ohne äußeres Magnetfeld ist in Fig. 9 dargestellt. Die eingetragenen Kurven sind das Ergebnis einer Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Wir erhalten für den mittleren Verschiebungswinkel:

$$\omega \tau = 0,098 \pm 0,008.$$

Das mittlere Magnetfeld am Ort der Quelle wurde mit einem Fluxmeter, das mit einer Protonenresonanzapparatur geeicht war, zu

$$B = (53\,500 \pm 150) \text{ Gauß}$$

bestimmt. Innerhalb der Ausdehnung der Quelle war das Magnetfeld homogen auf $\pm 1\%$. Auf Grund der bekannten Formel für die Larmor-Präzessionsfrequenz:

$$\omega_L = g \cdot \frac{\mu_N \cdot B}{\hbar} \quad (\mu_N = \text{Kernmagneton})$$

ergibt sich aus diesen Meßresultaten für den g -Faktor:

$$g_R = +0,316 \pm 0,028^*.$$

6. Diskussion eventueller magnetischer Entkopplungseffekte

Kürzlich beobachteten R. STIENING und M. DEUTSCH^{9**} im Falle des 2⁺ Rotationsniveaus von Gd¹⁵⁴ eine starke Beeinflussung der inneratomaren Störung einer γ - γ -Winkelkorrelation durch ein äußeres Magnetfeld. Sie verwandten Quellen in Form von wäßrigen Lösungen von Gd⁺⁺⁺-Ionen.

Bei Anwendung eines schwachen Magnetfelds in Emissionsrichtung von γ_1 wurde die Störung durch inneratomare Felder aufgehoben, während ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur Ebene der beiden Detektoren die Abschwächung der Winkelkorrelation durch inneratomare Felder erheblich verstärkte. Auf Grund dieser Beobachtung erscheint das übliche Verfahren nicht mehr zulässig, die inneratomaren Störungen durch Winkelkorrelationsmessungen (insbesondere differentielle Winkelkorrelationsmessungen bei verschiedenen Verzögerungen) ohne äußeres Magnetfeld zu bestimmen und das Resultat auf die g -Faktor-Messung zu übertragen.

Wir haben die bisher bekannten Messungen von g -Faktoren angelegter Niveaus daraufhin geprüft, ob ähnliche Effekte wie sie von R.

* Während der Niederschrift dieser Arbeit erhielten wir von C.-A. LERJEFORS, E. MATTHIAS und E. KARLSSON die Mitteilung über eine experimentelle Bestimmung des gleichen g -Faktors. Ihr Resultat:

$$g_R = 0,30 \pm 0,08$$

ist mit unserer Messung in guter Übereinstimmung.

** Wir danken den Autoren für die Übersendung eines preprints vor der Veröffentlichung.

STIENING und M. DEUTSCH bei Gd^{154} beobachtet wurden, vorliegen könnten und das Resultat verfälscht haben könnten. Meist wurde bei der Bestimmung der Drehung der Winkelkorrelation im äußeren Magnetfeld die ganze Winkelkorrelation gemessen und mit der Winkelkorrelation ohne äußeres Magnetfeld verglichen. In allen diesen Fällen wäre eine Änderung der Abschwächungsfaktoren durch den Einfluß des äußeren Feldes zu erkennen; denn eine Änderung der Abschwächungsfaktoren würde die Anisotropie der Winkelkorrelation ändern, ohne zur Verschiebung beizutragen. Tatsächlich lieferte der Angleich nach der Methode der kleinsten Quadrate, der unter der Annahme keiner Veränderung der Abschwächungsfaktoren gemacht wurde, bisher stets gute Übereinstimmung mit den Meßpunkten. In keinem Fall der vorliegenden Meßzahlen sind Veränderungen der Abschwächungsfaktoren angedeutet.

R. STIENING und M. DEUTSCH geben für ihre Beobachtungen am Gd^{154} folgende Erklärungen:

1. Bei der Aufhebung der Störung von Winkelkorrelationen durch innere Felder mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes in Emissionsrichtung von γ_1 handelt es sich um den theoretisch bekannten Prozeß²⁸ der Entkopplung des Kernspins von der magnetischen Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit der paramagnetischen Atomhülle.

2. Die Vergrößerung der inneratomaren Störung im transversalen Magnetfeld beruht dagegen auf der Entkopplung der paramagnetischen Atomhüllen vom Relaxationsmechanismus in der Flüssigkeit.

Die Stärke des erforderlichen Magnetfeldes ist durch die folgenden Forderungen bestimmt:

Im ersten Fall muß die magnetische Wechselwirkung des Hüllensmoments mit dem äußeren Magnetfeld groß sein gegenüber der Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit den Kernspins; dies ist im allgemeinen bei äußeren Magnetfeldern von einigen hundert bis einigen tausend Gauß erfüllt. Trotzdem schlugen bisher alle Versuche fehl, bei anderen Kernen als Gd den theoretisch vorausgesagten Entkopplungseffekt zu finden. Der Grund liegt vermutlich darin, daß eine weitere Bedingung zu erfüllen ist, die im allgemeinen auf wesentlich höhere Felder führt. Es muß nämlich die Hüllenspinrelaxationszeit groß sein gegenüber der Umlaufzeit der Larmorpräzession des Hüllenspins im äußeren Magnetfeld. Bei Gd^{154} -Ionen reicht hierzu nach den Messungen von R. STIENING und M. DEUTSCH ein Magnetfeld von 3300 Gauß aus. Die Spinrelaxationszeit bei Gd^{154} -Ionen ist jedoch extrem groß. Sie liegt in der Größenordnung von 10^{-10} sec. Man erwartet für die meisten übrigen paramagnetischen Ionen um mindestens zwei bis drei Zehnerpotenzen kleinere Werte. Zum Beispiel ist die Spinrelaxationszeit beim Er^{+++6}

²⁸ STEFFEN, R.M.: Phil. Mag. Suppl. 4, 293 (1955).

$T_1 = 3 \cdot 10^{-13}$ sec. Der Grund für die Sonderstellung des Gd⁺⁺⁺ liegt darin, daß hier die paramagnetische Elektronenhülle den Bahndrehimpuls null hat. In einem reinen S-Zustand sind aber Relaxationswechselwirkungen durch elektrische Felder ausgeschlossen.

Im zweiten Fall sind noch stärkere Magnetfelder erforderlich; denn jetzt sollen die paramagnetischen Atomhüllen von der Relaxationswechselwirkung entkoppelt werden. Der Grenzwert ist erreicht, wenn beim individuellen Atom der Zeitraum zwischen zwei Umklappprozessen des Hüllenspins auf Grund der Relaxationswechselwirkung groß ist gegenüber der Lebensdauer des mittleren Niveaus der $\gamma\gamma$ -Kaskade. Die extrem große Spinrelaxationszeit beim Gd⁺⁺⁺ erfordert bereits etwa 30000 Gauß. Es ist deshalb verständlich, daß man bei anderen paramagnetischen Ionen mit wesentlich kürzerer Spinrelaxationszeit bisher keine transversale Entkopplung beobachtete.

7. Diskussion der Resultate

Der experimentelle Wert

$$g_R = 0,316 \pm 0,028$$

für den g -Faktor des 137 keV-Niveaus von Os¹⁸⁶ ist wesentlich kleiner als Z/A in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen der g_R -Faktoren im Gebiet zwischen $A = 150$ und $A = 190$ von S. G. NILSSON*. Diese Abweichung bedeutet anschaulich, daß die Neutronen relativ stärker am Rotationsträgheitsmoment beteiligt sind als die Protonen.

Das Resultat der Messung der Winkelkorrelation der 631 keV — 137 keV-Kaskade ergab, daß die K -Auswahlregel für den 631 keV γ -Übergang äußerst streng gültig sein muß. Der Anteil an $M1$ -Strahlung, die nach Spin- und Paritätsauswahlregeln erlaubt wäre, ist kleiner als 0,1 %. Bei bisher bekannten Fällen einer experimentellen Prüfung der K -Auswahlregel wurden häufig $M1$ -Beimischungen bis zu einigen % gefunden¹⁷.

In Anbetracht des großen Quadrupolmoments, das man für das 2⁺ Rotations-Niveau von Os¹⁸⁶ erwartet, ist die besonders kleine Störung durch innere Felder überraschend. Bei dem benachbarten gg-Kern W¹⁸⁴ wurden erhebliche Störungen durch innere Felder beobachtet⁴. Das etwas größere Quadrupolmoment und die etwas größere Lebensdauer des 2⁺ Rotationsniveaus von W¹⁸⁴ reichen nicht aus, um das unterschiedliche Verhalten zu erklären. In beiden Fällen wurden die radioaktiven Präparate in der gleichen chemischen Verbindung in Form

* Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer persönlichen Mitteilung von S. G. NILSSON ist der berechnete Wert für Os¹⁸⁶ $g_R = 0,236$. Dieser Wert ist nicht so sicher wie die übrigen berechneten g_R -Werte, da das adiabatische Kopplungsschema am Rande des Gebiets der stark deformierten Kerne nicht mehr streng gültig ist.

von ReO_4^- -Ionen in wäßriger Lösung verwandt. Allerdings bedeutet dies noch nicht, daß die inneratomaren Felder und die Korrelationszeiten gleich sein müssen; denn vor der $\gamma\gamma$ -Kaskade liegen β - bzw. EC -Übergänge, die die Atomhüllen verändern. Gegen die naheliegende Erklärung, daß die starke Abschwächung beim W^{184} durch die Fehlstellen in den K -Schalen mit ihren Folgeerscheinungen in den Atomhüllen hervorgerufen wird, spricht die beobachtete Zeitabhängigkeit. Es wäre aufschlußreich, diese Messung am W^{184} mit verbesserter Genauigkeit zu wiederholen.

Wir sind Herrn Professor W. JENTSCHKE für die großzügige Förderung unserer Arbeitsgruppe, sein besonderes Interesse an unseren Messungen und zahlreiche anregende Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Wir danken der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt m.b.H. für die zahlreichen Bestrahlungen unserer Rheniumproben im Reaktor in Geesthacht. Fräulein H. WULFF und Frau A. SEEMANN halfen bei den Messungen und numerischen Auswertungen. Das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft stellte finanzielle Mittel für diese Untersuchungen zur Verfügung.

Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee

Mössbauer Effect for Ni^{61} with Applied Magnetic Fields

By

HORST H. F. WEGENER* and FELIX E. OBENSHAIN

With 5 Figures in the Text

(Received February 20, 1961)

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die 71-keV- γ -Strahlung des Ni^{61} für den Mößbauer-Effekt geeignet ist. Das Mößbauer-Spektrum $M(v)$ ist in Nickelmetall etwa fünfmal breiter als die natürliche Linienbreite. Diese Verbreiterung wird durch magnetische Hyperfeinstruktur-Aufspaltung verursacht. Durch Anwendung äußerer Magnetfelder werden die sonst unorientierten, für die Aufspaltung verantwortlichen inneren Felder polarisiert. Verschiedene Polarisationen ergeben verschiedene Formen des Spektrums $M(v)$. Im Anhang wird $M(v)$ für $(E1)$, $(M1)$, $(E2)$ und $(M2)$ - γ -Strahlung als Funktion der eingehenden Kernspins, der magnetischen Momente und der magnetischen Felder in Quelle und Absorber angegeben. Für Ni^{61} erhält man daraus je nach der verwendeten Feldgeometrie z.B. 7, 14, 21 oder 35 verschiedene Linien, die so eng benachbart sind, daß sie sich nicht auflösen lassen. Trotzdem liefert die gemessene Form von $M(v)$ Informationen über das innere Magnetfeld H in Nickelmetall und über die eingehenden Kernmomente μ_g (angeregter Zustand) und μ_g (Grundzustand). Wir finden in dieser Weise das Verhältnis $\mu_g/\mu_g = -0.47 \pm 0.08$, das Produkt $(\mu_g \cdot H) = (26.0 \pm 2.6) \text{ (Mc/sec) } (\hbar \cdot j_g)$ und die Richtung vom H , nämlich entgegengesetzt zur makroskopischen Magnetisierung. Der Wert für $(\mu_g \cdot H)$ ist in befriedigender Übereinstimmung mit magnetischen Kernresonanzmessungen.

I. Introduction

Recently^{1,2} we have shown that Ni^{61} is suitable for the Mössbauer effect. The energy of the first excited state is $E_\gamma = \hbar\omega_0 = 71 \text{ keV}$; the Debye temperature of metallic nickel $\Theta = 413^\circ$ requires liquid nitrogen temperature. The mean lifetime of the excited state $\tau = 7.6 \times 10^{-9} \text{ sec}$ was measured recently^{3,4}. The spins of the excited state and the ground state are respectively $j_e = (5/2)^-$ and $j_g = (3/2)^-$ and the gamma transition is almost pure $M1$ (compare Reference 1).

In order to obtain the excited state of Ni^{61} in a metallic nickel lattice, we use the reaction $\text{Ni}^{64} (p, \alpha) \text{Co}^{61} (\beta^- 99 \text{ min}) \text{Ni}^{61*}$, bombarding a 95% enriched Ni^{64} target with 22 Mev protons. The absorber foils are natural nickel containing 1.25% Ni^{61} .

* On leave from University of Erlangen, Germany.

¹ OBENSHAIN, F., and H. WEGENER: Phys. Rev. **121**, 1344, (1961).

² OBENSHAIN, F., and H. WEGENER: Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 429 (1960).

³ SCHWARTZCHILD, A.: Private communication.

⁴ HOLLAND, R. E., F. J. LYNCH and E. N. SHIPLEY: Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 424 (1960).

The v -dependence (v = relative velocity between the source and absorber) of the Mössbauer absorption did not show a Lorentz shape and was nearly five times broader than the natural half width. In Reference 1 we have discussed this line broadening in terms of magnetic hyperfine structure splitting*. The magnetic moment of the ground state $|\mu_g| = 0.30$ mm was known⁵. The only unknown parameters were the moment of the first excited state μ_e and the internal magnetic field H in the nickel metal. Assuming particular values for μ_e and H we were able to fit our data points with calculated curves. As a matter of fact, we found an entire set of μ_e and H values fitting our experimental points, plotted as a $\mu_e(H)$ diagram in Reference 1, Fig. 7. We got two different branches; the upper one corresponds to $\mu_e/\mu_g < 0$, the lower one to $\mu_e/\mu_g > 0$. In order to learn more about μ_e and H , other experimental results are needed. One possibility to get the internal field H utilizes the nuclear magnetic resonance method (nmr) with Ni^{61} in nickel metal. This was done very recently by several groups^{6,7} giving $(\mu_g \cdot H)$ for different temperatures. On the other hand, we have done further Mössbauer experiments, applying external magnetic fields. In this way we will get μ_e/μ_g , $(\mu_g \cdot H)$ and the sign of H relative to the macroscopic magnetization.

II. General Considerations

It is well known that the Mössbauer effect is an efficient tool to measure excited state magnetic moments and internal fields. This was first practiced by HANNA et al^{8,9}, using the famous Fe^{57} .

The nuclear spins involved in the Ni^{61} are higher than the Fe^{57} spins. The Mössbauer spectrum of Ni^{61} (35 lines) is therefore more complex than the Fe^{57} (11 lines). For Ni^{61} the hyperfine structure energies and the natural half width are of the same order. It is therefore not possible to resolve the individual lines in the Ni^{61} spectrum.

In a resonance *scattering* experiment the overlapping of adjacent lines yields coherent interference terms of the radiation emitted from excited states with different magnetic quantum numbers^{10,11}. We are

* There is no electric quadrupole splitting because the nickel lattice has cubic symmetry.

⁵ ORTON, J., P. AUZINS and J. WERTZ: Phys. Rev. **119**, 1691 (1960).

⁶ BRUNER, L. J., J. I. BUDNICK and R. J. BLUME: Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 491 (1960). — Phys. Rev. **121**, 83 (1961).

⁷ STREEVER, R. L., and L. H. BENNETT: Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 491 (1960).

⁸ HANNA, S. S., J. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G. J. PERLOW, R. S. PRESTON and D. H. VINCENT: Phys. Rev. Lett. **4**, 177 (1960).

⁹ HANNA, S. S., J. HEBERLE, G. J. PERLOW, R. S. PRESTON and D. H. VINCENT: Phys. Rev. Lett. **4**, 513 (1960).

¹⁰ ROSE, M. E.: Private communication.

¹¹ FELSNER, G., and M. E. ROSE: ORNL Report 3042 (1961).

interested in the resonance *absorption*. The absorption cross section follows from the scattering cross section after integration over the scattering angles. The integration cancels the coherent terms, the different lines are therefore incoherent. The vanishing of the coherent terms eases the theoretical treatment.

In our Ni⁶¹ experiment the source *s* and absorber *a* consisted of metallic nickel. The magnitudes of the internal fields H_s and H_a are therefore equal. Without external fields the direction of H_s and H_a are distributed randomly. An external field polarizes the internal field directions. In the following treatment we allow different directions but equal magnitudes for H_s and H_a . The gamma momentum k and the two field directions define three angles σ , α , φ (compare Fig. 1).

In the Appendix equation (A 6) the velocity dependence $M(v)$ of the Mössbauer absorption is given. Applying (A 6) to Ni⁶¹, we have to set: $L=1$ (because of the $M1$ transition), $p_s=p_a=p$ and $q_s=q_a=q$ because in our experiment $|H_s|=|H_a|$. So we obtain

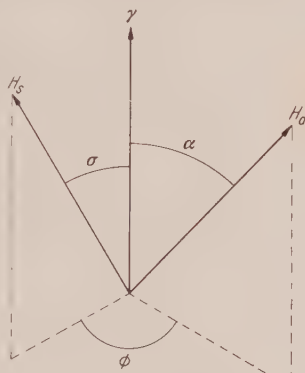


Fig. 1. The magnetic fields in source H_s and absorber H_a along with the gamma momentum k define the three angles σ , α , φ

$$M(p, q; \sigma, \alpha, \varphi; x) = \frac{9}{2} \sum_{\substack{m_e, m_g, \lambda \\ m'_e, m'_g, \lambda'}} \left(\begin{array}{ccc} \frac{5}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ -m_e & m_g & -\lambda \end{array} \right)^2 \left(\begin{array}{ccc} \frac{5}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ -m'_e & m'_g & -\lambda' \end{array} \right)^2 \times \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\times W_{\lambda, \lambda'}^1(\sigma, \alpha, \varphi) \frac{4}{4 + (x - (m_e - m'_e)p + (m_g - m'_g)q)^2},$$

where $W_{\lambda, \lambda'}^1(\sigma, \alpha, \varphi)$ is given in Table 1 and

$$x = 2\omega_0 \tau v/c; \quad p = 2\mu_e \tau H/j_e \hbar; \quad q = 2\mu_g \tau H/j_g \hbar.$$

In a particular experiment, σ , α and φ have known values, and the x -dependence is measured, but p and q are the parameters to be determined. They contain the magnetic field and magnetic moments.

In Fig. 2 we show calculated* $M(x)$ curves for some special cases. In the first case we take the external field H_{ext} to be zero. We have then to average over all internal field directions:

$$(8\pi)^{-1} \int_0^\pi \sin \sigma d\sigma \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^{2\pi} d\varphi \dots$$

* The computations were done on the ORACLE computer at ORNL.

Using equation (A10) we obtain

$$M(x) = \sum_{\substack{H_{\text{ext}}=0 \\ m_e, m_g, \lambda \\ m'_e, m'_g, \lambda'}} \left(\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ -m_e & m_g & -\lambda \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ -m'_e & m'_g & -\lambda' \end{matrix} \right)^2 \times \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \quad (2)$$

$$\times \frac{4}{4 + (x - (m_e - m'_e)p + (m_g - m'_g)q)^2}$$

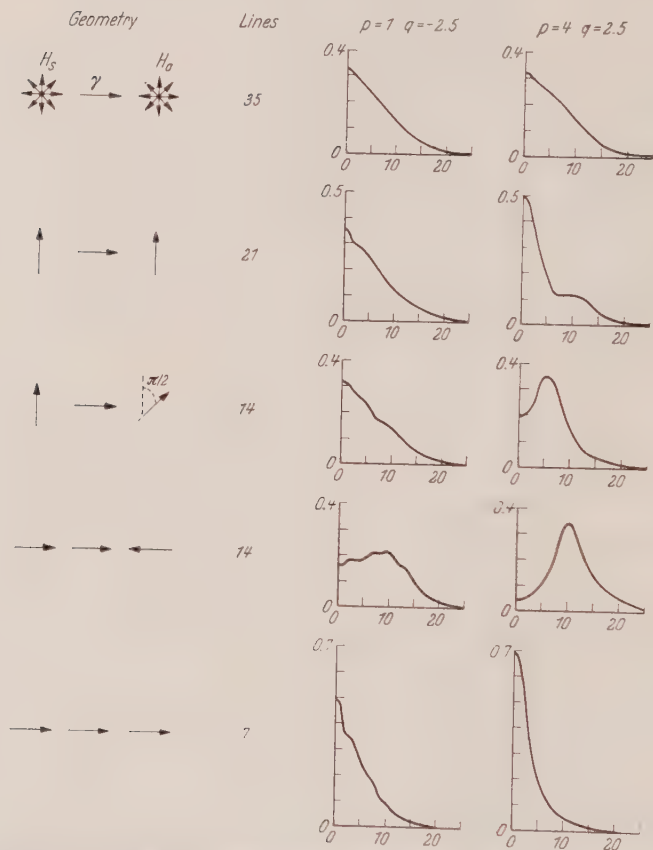


Fig. 2. Mössbauer spectra $M(v)$ for different external field directions. The first column presents the field geometry, the second gives the number of (unresolved) Mössbauer lines for the indicated field situation; column 3 and 4 show $M(v)$ for two pairs of p - q -values, both of which generate almost the same $M(v)$ shape for an unmagnetized source and absorber (row 1). All $M(v)$ curves are, of course, symmetric to $v=0$.

a formula already used in Reference 1. In the first row of Fig. 2, we have plotted $M(v)$ for two different p - q -pairs; both pairs give almost the same $M(v)$ shape and are in agreement with the data points of Reference 1.

As shown in the other cases of Fig. 2, the two p - q -pairs generate quite different $M(x)$ shapes, if external fields are applied.

III. The Magnetic Moment of the First Excited State

In the following experiments we have applied external magnetic fields to source and absorber. The fields H_s and H_a are parallel and both are perpendicular to k . This particular geometry corresponds to that considered in row 2 of Fig. 2.

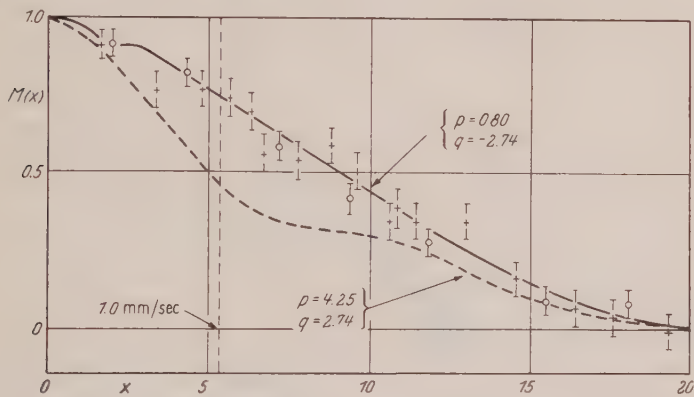


Fig. 3. The data shown were taken for $H_{\text{ext}} = 600$ gauss (crosses) and $H_{\text{ext}} = 12000$ gauss (circles). The data for $H_{\text{ext}} = 12000$ gauss suggest a small decrease in the width of $M(x)$, which is to be expected for a negative internal field H . The theoretical curves are similar to those in row 2 of Fig. 2, except that the smearing out due to the finite absorber thickness is included. The data exclude the case with $p = 4.25$; $q = 2.74$.

The equipment was similar to that described in Reference 1. The low temperature chamber was somewhat smaller in diameter but larger in height so that it fitted between the pole pieces of an electromagnet. The distances between source, absorber and detector were larger than in the first apparatus. Reradiation corrections were therefore not necessary. The short half life of the source required a relatively thick absorber (0.82 gm/cm^2); thickness corrections to Eq. (4) are needed.

Fig. 3 shows the observed Mössbauer effect for two different external field intensities, 600 gauss for data crosses, and 12 kgauss for the circles. To estimate the magnetization J in source and absorber we used the relation between J and H_{ext} given by HOLSTEIN and PRIMAKOFF^{12,13}. We obtain for liquid nitrogen temperature: $J(600 \text{ gauss}) \approx 0.84 \cdot J_0$ and $J(12000 \text{ gauss}) \approx 0.9996 \cdot J_0$ with $J_0 =$ saturation magnetization. Both

¹² HOLSTEIN, T., and H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **59**, 388 (1941).

¹³ For general information see RICHARD M. BOZORTH, Ferromagnetism. New York: Van Nostrand Co. 1951.

the sets of data points indicate the same shape, but there is a possibility of a small difference in the width due to the change of the effective internal field by a large H_{ext} (see below).

The Mössbauer spectrum is determined by p and q defined in Eq. (1). The measurements without external fields, reported in Reference 1, are in agreement only with certain μ_e and H values which are equivalent

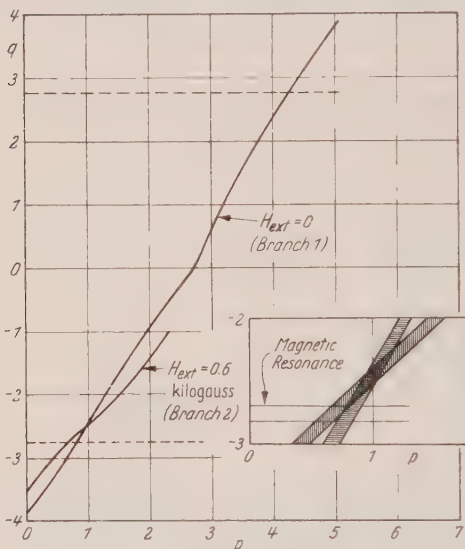


Fig. 4. Branch 1 was obtained from the data of Reference 1 with $H_{\text{ext}} = 0$. Branch 2 was obtained from the data $H_{\text{ext}} = 600$ gauss of Fig. 3. The horizontal lines $q = -2.74$ are from nmr measurements. The enlarged section shows stripes which are statistical errors only

to certain p - q -values. In Fig. 4 we have plotted all these possible p and q in the p - q -plane (branch 1). The nuclear magnetic resonance measurements References 6 and 7 yielded a value for $|q| \propto (H \cdot \mu_g)$ plotted in Fig. 4 as the straight lines $q = -2.74$. Combining both results there are only two possibilities for p , namely $p = 4.25$ and $p = 0.80$. The two curves in Fig. 3 are computed curves for these two cases. In the calculation we took into account the finite thickness of the absorber. This was easily done using an exponential absorption factor instead of the linear approximation used in the Appendix*. The data points in Fig. 3 exclude the case $p = 4.25$.

Branch 2 in Fig. 4 was obtained by picking all possible p - q -pairs which fit the data, $H_{\text{ext}} = 600$ gauss of Fig. 3. The interesting region is shown in the enlarged section of Fig. 4. The stripes of branches 1 and 2 correspond to statistical errors; not included is a possible small error due to nonsaturation of the magnetization. The two horizontal lines $q = -2.70$ and $q = -2.82$ represent the measurements given in References 6 and 7, respectively, for $T = 80^\circ \text{K}$.

Using only the Mössbauer results (branches 1 and 2) we get $(\mu_g \cdot H)/(j_g \cdot \hbar) = 26.0 \pm 2.6 \text{ Mc/sec}$ and the ratio

$$\mu_e/\mu_g = (5/3) (p/q) = - \begin{pmatrix} 0.64 & +0.22 \\ & -0.18 \end{pmatrix}.$$

* Thickness corrections were also taken into account to obtain branch 1. For this case the correction is very small because of the nearly rectangular shape of the emission spectrum (cf. Reference 1).

The value of $(\mu_g \cdot H)$ is in reasonable agreement with the more accurate nmr measurements which are $(\mu_g \cdot H)_{nmr}/(j_g \cdot h) = 28.7 \pm 0.6$ Mc/sec. With this better value for $(\mu_g \cdot H)$ we get $\mu_e = -(0.47 \pm 0.08)\mu_g$ where $|\mu_g| = 0.30$ nm.

The magnetic moment for the ground state of Ni⁶¹ was calculated recently by KISSLINGER and SORENSEN¹⁴. Their results $\mu_g = -0.21$ is in reasonable agreement with the observed value $|\mu_g| = 0.30$ (see Reference 5). Calculations for the excited state do not exist, even though the state is a simple single particle state from the standpoint of the shell model ($f_{7/2}$ neutron state). Nevertheless, the Schmidt value $\mu(f_{7/2} \text{ neutron}) = 1.36$ nm is much larger than is implied by our measurements $\mu_e = (0.15 \pm 0.05)$ nm.

IV. The Sign of the Internal Field of Ni⁶¹ in Metallic Nickel

If one applies an external field the internal field, acting on the nuclear moment, will change its magnitude from H to $H + \varepsilon H_{\text{ext}}$, where $\varepsilon = +1$ or -1 if the internal field is respectively parallel or antiparallel to the magnetization. p and q will change to $p(1 + \delta)$ and $q(1 + \delta)$ with $\delta = \varepsilon H_{\text{ext}}/H$; $|\delta| \ll 1$. This will, essentially, increase ($\varepsilon = +1$) or decrease ($\varepsilon = -1$) the width of the Mössbauer spectrum, if the spectrum is much broader than the natural line width. The data points in Fig. 3 for different H_{ext} suggest $\varepsilon = -1$. To confirm this result, we have measured $M(x)$ for $x = 0$ and $x = 9$ (\approx half width) for different external field intensities. The fields used were ≥ 2.8 kgauss to avoid disturbances due to a lack of magnetic saturation.

Let us consider now the ratio

$$S(H_1, H_2) = \frac{[M(x=0) - M(x=9)]_{H_1}}{[M(x=0) - M(x=9)]_{H_2}}$$

for two different external field intensities H_1 and H_2 . It is easy to calculate $S(H_1, H_2)$ under the following assumptions: 1. The Mössbauer spectrum has a triangle-like shape. 2. The half width of the triangle is much larger than the natural half width but the distance between adjacent lines is smaller. 3. The absorber is so thin, that Eq. (1) can be used. If one replaces p and q in (1) by $p(1 + \delta)$ and $q(1 + \delta)$, then $M(v)$ conserves its shape because of 2). The x -scale is, of course, modified by a factor $1 + \delta$.

The M -scale is changed by the factor $(1 + \delta)^{-1}$ because $\int M(x) \cdot dx$ is invariant under the substitution as long as assumption 3) is true.

¹⁴ KISSLINGER, L. S., and R. A. SORENSEN: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 32, No. 9 (1960).

For a triangular shaped $M(x)$ one gets

$$S(H_1, H_2) = (1 - 2\delta_1)/(1 - 2\delta_2) \approx \left(1 + 2\varepsilon \frac{H_2 - H_1}{H}\right).$$

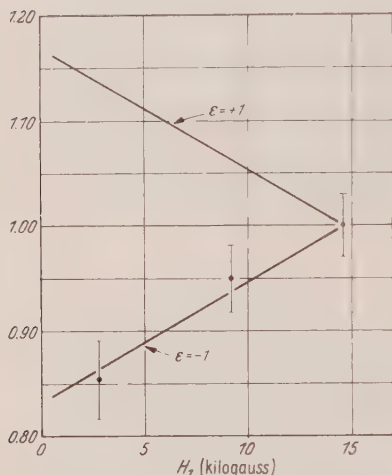


Fig. 5. The figures shows $S(H_1, H_2)$ versus H_1 , setting $H_2 = 14.6$ kgauss, $H = 170$ kgauss (from Fig. 4) and $\alpha d = 1$ for the two possibilities $\varepsilon = \pm 1$. The data points establish $\varepsilon = -1$; the internal field H in Ni^{61} is therefore opposite to the nickel magnetization

Assumptions 1. and 2. are sufficiently fulfilled in the case of Ni^{61} . If one drops assumption 3. (thin absorber foil), a treatment similar to the one given in Reference 1 to get Eq. (4), yields:

$$S(H_1, H_2) \approx 1 + 2\varepsilon \frac{(H_2 - H_1)}{H} \cdot h(d),$$

where $h(d) = 0.5 (1 + \alpha d / [e^{\alpha d} - 1])$,

provided $\alpha d \cdot |H_2 - H_1|/H \ll 1$.

In the notation of Reference 1:

$$\alpha d = 0.25 \pi \sigma_0 d f(v_{1/2})_{\text{nat}} / (v_{1/2})_{\text{exp}}.$$

For the foil used in this experiment $\alpha d = 1.00$. In Fig. 5 we have plotted $S(H_1, H_2)$ versus H_1 , setting $H_2 = 14.6$ kgauss, $H = 170$ kgauss (from

Fig. 4). The data points agree with $\varepsilon = -1$. The internal field is therefore opposite to the direction of magnetization, as in the iron case.

The authors wish to express appreciation to L. D. ROBERTS and J. H. NEILER for making available the magnets used in this experiment, and to J. J. PINAJIAN for bombarding the target in the ORNL 86-inch cyclotron. F. H. WARD is to be thanked for the construction of our apparatus. We are grateful to M. E. ROSE for many discussions during the course of this experiment

Appendix

Consider a nucleus with spins j_g, j_e , magnetic quantum numbers m_g, m_e and magnetic moments μ_g, μ_e in the ground state g and the first excited state e . The energy and the mean lifetime of e is called $\hbar\omega_0$ and τ , respectively. The nucleus is a part of a ferromagnetic crystal with an internal field $\mathbf{H} = \mathbf{h} \cdot H$ ($\mathbf{h} =$ unit vector) acting on the nucleus. This field leads to a magnetic hyperfine structure splitting $\omega(m_e, m_g) = \omega_0 - (m_e \mu_e / j_e - m_g \mu_g / j_g) H / \hbar$ of the γ -transition frequency, if the transition occurs between j_e, m_e and j_g, m_g . Let us restrict ourselves to the recoilless emission of gammas (Mössbauer quanta). Then every hyperfine structure line has a Lorentz shape:

$$I(m_e, m_g, \omega) = \frac{\tau^{-2}}{4(\omega - \omega(m_e, m_g))^2 + \tau^{-2}}. \quad (\text{A } 1)$$

The intensity I and polarization \mathbf{e} of the lines depends upon the angle θ between \mathbf{h} (field direction) and \mathbf{k} (direction of the gamma), and upon the multipole character L of the γ -radiation. For a pure electric dipole ($E1$) and a pure electric quadrupole ($E2$) one obtains by a simple straight forward calculation:

$$I(m_e, m_g, \mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega) = \sum_{\lambda} \left(\begin{matrix} j_e & j_g & L \\ -m_e & m_g & -\lambda \end{matrix} \right)^2 \cdot |\mathbf{e} \cdot \mathbf{T}_{\lambda}^L(\mathbf{h}, \mathbf{k})|^2 \cdot l(m_e, m_g, \omega), \quad (\text{A } 2)$$

where

$$\mathbf{T}_0^1 = \mathbf{h}; \quad \mathbf{T}_{\pm 1}^1 = \pm \{ \mathbf{h} \times \mathbf{k} \pm i \mathbf{h} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{k}) \} / (\sqrt{2} \sin \theta)$$

for $E1$ and

$$\mathbf{T}_0^2 = \mathbf{h}(\mathbf{h} \cdot \mathbf{k}) \cdot \sqrt{\frac{3}{2}}; \quad \mathbf{T}_{\pm 1}^2 = \pm \{ (\mathbf{h} \times \mathbf{k})(\mathbf{h} \cdot \mathbf{k}) \pm i \mathbf{h}(2(\mathbf{h} \cdot \mathbf{k})^2 - 1) \} / (2 \sin \theta)$$

$$\mathbf{T}_{\pm 2}^2 = \{ \mathbf{h}(\mathbf{h} \cdot \mathbf{k}) \mp i \mathbf{h} \times \mathbf{k} \} / 2$$

for $E2$. The magnetic multipoles $M1$ and $M2$ follow from the electrical ones by substitution $\mathbf{e} \Rightarrow \mathbf{k} \times \mathbf{e}$. Our final result (Eq. A6) is invariant under this substitution. In (A2) the polarization \mathbf{e} is any complex unit vector ($\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e} = 1$) perpendicular to \mathbf{k} . The proper polarization of the γ radiation is that, which maximizes $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{T}_{\lambda}^L|^2$. One easily proves, that

$$\mathbf{e} = \pm \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{T}_{\lambda}^L(\mathbf{h}, \mathbf{k})]^* / \{ (\mathbf{k} \times \mathbf{T}_{\lambda}^L(\mathbf{h}, \mathbf{k}))^* \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{T}_{\lambda}^L(\mathbf{h}, \mathbf{k})) \}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A } 3)$$

has this property.

We will treat now a Mössbauer experiment with a source s and an absorber a . The fields $H_s = \mathbf{h}_s H_s$ and $H_a = \mathbf{h}_a H_a$ may be different from each other. There are three angles σ , α and φ between the field directions and the γ momentum, defined in Fig. 1. The probability $I(m_e^s, m_g^s, \mathbf{h}_s, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega)$, that an excited nucleus in the source undergoes a transition $m_e^s \rightarrow m_g^s$ is given by (A2). The emitted gamma can be absorbed, again recoilless, lifting an absorber nucleus from m_g^a to m_e^a . The absorber cross section $\sigma(m_e^a, m_g^a, H_a, \mathbf{h}_a, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega)$ is because of time reversal invariance connected with the emission probability I :

$$\sigma(m_e^a, m_g^a, H_a, \mathbf{h}_a, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega) \propto I(-m_e^a, -m_g^a, -H_a, \mathbf{h}_a, -\mathbf{k}, -\mathbf{e}^*, \omega). \quad (\text{A } 4)$$

If source and absorber are in motion relative to each other, one has ω in σ to replace by $\omega + \frac{v}{c} \omega \approx \omega + \frac{v}{c} \omega_0$ (Doppler shift). For thin absorber foils (linear approximation in the foil thickness), the self absorption $M(v)$ of the Mössbauer lines is except for a constant factor:

$$M(v) = \sum_{\substack{m_e, m_e', \\ m_g, m_g', \mathbf{e}}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot I(m_e, m_g, \mathbf{h}_s, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega) \cdot \sigma(m_e', m_g', H_a, \mathbf{h}_a, \mathbf{k}, \mathbf{e}, \omega) \quad (\text{A } 5)$$

The summation over \mathbf{e} is not necessary, if one inserts for \mathbf{e} Eq. (A3) with $\mathbf{h} = \mathbf{h}_s$. Using all Eq. (A1) to (A5) one obtains from (A5) after integration over $d\omega$, for the Mössbauer effect in thin foils:

$$M(x) = C_L \sum_{\substack{m_e, m_e', \lambda \\ m_g, m_g', \lambda'}} \left(\begin{matrix} j_e & j_g & L \\ -m_e & m_g & -\lambda \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} j_e & j_g & L \\ -m_e' & m_g' & -\lambda' \end{matrix} \right)^2 \times \left. \begin{aligned} & \times g(m_e, m_g, m_e', m_g', x) \cdot W_{\lambda, \lambda'}^L(\mathbf{k}, \mathbf{h}_s, \mathbf{h}_a) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 6)$$

with

$$g = 4/[4 + (x - m_e p_s + m_e' p_a + m_g q_s - m_g' q_a)^2]$$

and

$$\begin{aligned} x &= (v/c) 2\omega_0 \tau; & p_s &= 2\tau\mu_e H_s / \hbar; & q_s &= 2\tau\mu_g H_s / \hbar \\ & & p_a &= 2\tau\mu_e H_a / \hbar; & q_a &= 2\tau\mu_g H_a / \hbar. \end{aligned}$$

We have included a normalization factor $C_L = (2L+1)^2 \cdot 2^{2L-3}$, to obtain $M(x=0) = 1$ for the special case $p=q=0$. The angular functions

$$W_{\lambda, \lambda'}^L(\mathbf{k}, \mathbf{h}_s, \mathbf{h}_a) = W_{\lambda, \lambda'}^L(\sigma, \alpha, \varphi) \quad (\text{A } 7)$$

are defined by

$$W_{\lambda, \lambda'}^L(\sigma, \alpha, \varphi) = |(\mathbf{k} \times \mathbf{T}_{\lambda}^L(\mathbf{h}_s, \mathbf{k})) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{T}_{\lambda'}^L(-\mathbf{h}_a, \mathbf{k}))|^2.$$

They are easily obtained from (A 7) and (A 2), using the definitions of α , σ and φ given in Fig. 1. The Table gives the explicit forms for dipole ($E1$ or $M1$) and quadrupole ($E2$ or $M2$) radiation.

Table

Dipole $L=1$

λ, λ'	$W_{\lambda, \lambda'}^1(\sigma, \alpha, \varphi)$
0, 0	$\sin^2 \sigma \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \varphi$
0, 1	$(\sin^2 \sigma - W_{0,0}^1)/2$
1, ± 1	$[(\cos \sigma \pm \cos \alpha)^2 + W_{0,0}^1]/4$

Quadrupole $L=2$

λ, λ'	$W_{\lambda, \lambda'}^2(\sigma, \alpha, \varphi)$
0, 0	$\frac{9}{4} \sin^2 \sigma \cos^2 \sigma \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \varphi$
0, 1	$\frac{3}{8} \sin^2 \sigma \cos^2 \sigma [\cos^2 \alpha \sin^2 \varphi + (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)^2 \cos^2 \varphi]$
0, 2	$\frac{3}{8} \sin^2 \sigma \cos^2 \sigma \sin^2 \alpha (1 - \sin^2 \alpha \cos^2 \varphi)$
1, ± 1	$\frac{1}{16} \{ [\cos \alpha (\cos^2 \sigma - \sin^2 \sigma) \pm \cos \sigma (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)]^2 \sin^2 \varphi + [(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) (\cos^2 \sigma - \sin^2 \sigma) \pm \cos \alpha \cdot \cos \sigma]^2 \cos^2 \varphi \}$
1, ± 2	$\frac{1}{16} \sin^2 \alpha \{ [(\cos^2 \sigma - \sin^2 \sigma) \cos \alpha \pm \cos \sigma]^2 \cos^2 \varphi + [\cos^2 \sigma - \sin^2 \sigma \pm \cos \sigma \cdot \cos \alpha]^2 \sin^2 \varphi \}$
2, ± 2	$\frac{1}{16} \sin^2 \sigma \sin^2 \alpha \{ (\cos \alpha \mp \cos \sigma)^2 + \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \sigma \cdot \cos^2 \varphi \}$

The $W_{\lambda, \lambda'}^L$ possesses the symmetry properties:

$$W_{\lambda, \lambda'}^L = W_{-\lambda, -\lambda'}^L; \quad W_{\lambda', \lambda}^L(\sigma, \alpha, \varphi) = W_{\lambda, \lambda'}^L(\alpha, \sigma, \varphi). \quad (\text{A } 8)$$

The sum

$$\sum_{\lambda, \lambda'} W_{\lambda, \lambda'}^L(\sigma, \alpha, \varphi) = 2^{3-2L} \quad (\text{A } 9)$$

is independent of the angles σ , α , φ , and the integral

$$\int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\pi \sin \sigma d\sigma \int_0^{2\pi} d\varphi W_{\lambda, \lambda'}^L(\sigma, \alpha, \varphi) = 8\pi/C_L \quad (\text{A } 10)$$

does not depend upon λ and λ' .

Eq. (A 8) may be used to obtain those $W_{\lambda, \lambda'}^L$, which are not given in Table 1; Eq. (A 9) ensures independence of the field directions if the hyperfine structure vanishes; Eq. (A 10) is needed to treat the case $H_{\text{ext}} = 0$.

Aus dem Institut für Experimental-Physik
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsquotienten von kolloidalem Gold

Ein Beitrag zur „Anomalie der optischen Konstanten“

Von

H. RÖMER¹ und C. v. FRAGSTEIN

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Februar 1961)

Es wird eine Methode beschrieben, die optischen Konstanten von Gold aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Brechungsindex kolloidaler Goldlösungen zu bestimmen. Die Messung des Brechungsindex erfolgte mit einer für die Untersuchung absorbierender Flüssigkeiten aptierten Interferometeranordnung nach FLEISCHMANN-SCHOPPER. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit ist diese Methode besonders geeignet, die Frage der Anomalie der optischen Konstanten von Metallen in feiner Verteilung zu untersuchen. Es wurden die optischen Konstanten des Goldes für Teilchengrößen im Bereich zwischen 3 und 30 $\mu\mu$ für sieben Wellenlängen des sichtbaren Spektrums bestimmt. Die an den Goldteilchen beobachteten Abweichungen von den optischen Konstanten des Massivmaterials sind weit geringer als alle bisher an dünnen Schichten vergleichbarer Dicke gefundenen. Sie betrugen bei 3 $\mu\mu$ -Teilchen höchstens 30% für k und etwa 100% für n . Bei größeren Teilchen konnte ein guter Anschluß an die Massivwerte erhalten werden. In demjenigen Wellenlängenbereich, in dem der Einfluß der freien Elektronen etwa von gleicher Größe wie der der gebundenen zu werden beginnt ($\lambda > 550 \mu\mu$), lassen sich die beobachteten Änderungen von n und k , im Gegensatz zu früheren Messungen anderer Autoren, aus dem Weglängeneffekt roh quantitativ erklären.

Die optischen Konstanten n und k von Metallen, die nach der Beziehung: $n - ik$ den komplexen Brechungsindex eines Metalles charakterisieren, wurden bisher ausschließlich durch optische Messungen an massiven Spiegeln oder Schichten des betreffenden Metalls bestimmt. Die Herstellung der Schichten erfolgte nach verschiedenen Methoden, wie durch Kathodenzerstäubung, durch elektrolytischen Niederschlag oder durch Aufdampfen im Hochvakuum. Als Meßverfahren wurde bei massivem Material die Bestimmung der Elliptizität des reflektierten, linear polarisiert einfallenden Lichtes oder, bei durchlässigen Schichten, ein geeigneter Satz von Messungen des Reflexions- und Absorptionsvermögens verwendet. Wenn auch diese Verfahren bei verhältnismäßig

¹ Vgl. H. RÖMER: Diss. Köln 1960.

dünnen Schichten in neuerer Zeit zu guten Resultaten geführt haben, so sind sie doch wenig geeignet, bei dünnen Schichten eine genaue Aussage über mögliche Änderungen der optischen Materialeigenschaften zu machen, weil die Schichten meist unzusammenhängend sind und daher stark von dem angenommenen Idealzustand einer planparallelen Schicht abweichen. Eine genaue Ermittlung der Struktur einer Aufdampfschicht ist aber schwierig, noch viel mehr aber die Berechnung ihrer optischen Wirkung. Auf diese Umstände wurde schon in einer früheren Arbeit der Verfasser² hingewiesen.

Wie in der genannten Arbeit bereits besprochen, stellt eine kolloidale Metalllösung ein optisches System *bekannter* Struktur dar. Teilchengröße und Teilchengestalt lassen sich mit dem Elektronenmikroskop genau ermitteln, den Füllfaktor liefert die chemische Konzentrationsbestimmung. Die theoretische Behandlung nach der Mieschen Theorie ist einfach, wenn die Teilchen kugelförmig sind, ihr Durchmesser klein gegen die Wellenlänge und ihr mittlerer Abstand groß gegen den Kugeldurchmesser ist. Besonders geeignet für solche Untersuchungen sind Goldsole, weil sie beständig sind, ihre Teilchengröße sich gut reproduzierbar herstellen läßt und die genannten Voraussetzungen der Mieschen Theorie weitgehend erfüllt sind. Die optischen Konstanten des fein verteilten Metalls lassen sich nun, wie im folgenden gezeigt werden wird, aus einer Messung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsindex der Lösung ermitteln. Der Absorptionskoeffizient K ist definiert durch die Gleichung

$$I = I_0 \cdot e^{-KCd}, \quad (1)$$

die die Lichtschwächung eines Parallelbündels der Intensität I_0 beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke d (mm) beschreibt. C sei die Volumenkonzentration der Lösung, gegeben durch das in der Volumeneinheit der Lösung enthaltene Metallvolumen. Der Absorptionskoeffizient K wurde von GUSTAV MIE³ für kugelförmige Teilchen vom Durchmesser 2ρ berechnet zu

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \operatorname{Im}(-a_1 - a_2 + p_1). \quad (2)$$

Hierin bedeutet λ' die Wellenlänge im Suspensionsmittel, $\operatorname{Im}(\dots)$ den Imaginärteil von (\dots) ; a_1 , a_2 , p_1 sind die Mieschen Koeffizienten, welche die erste und zweite elektrische und die erste magnetische Partialschwingung charakterisieren. Sie hängen von der Größe $\alpha = \frac{2\pi\rho}{\lambda'}$, d. h. also von der Wellenlänge und dem Teilchenradius, außerdem aber auch noch von den optischen Konstanten n und k des suspendierten Materials

² FRAGSTEIN, C. V., u. H. RÖMER: Z. Physik **151**, 54 (1958).

³ MIE, G.: Ann. d. Phys. **25**, 377 (1908).

ab. Im Falle sehr kleiner Teilchen ($2\rho < 30 \text{ m}\mu$) geht Gl. (2) in die einfache Beziehung

$$K = -\frac{6\pi}{\lambda'} \text{Im} \left(\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right) \quad (3)$$

über.

Ersetzt man in Gl. (3) $n' = \frac{n}{n_0}$ durch den vollständigeren Ausdruck: $\frac{n}{n_0} - i \frac{k}{n_0} = n' - i k' \quad (n_0: \text{Brechungsquotient des Suspensionsmittels})$, so ersieht man den unmittelbaren Zusammenhang zwischen den optischen Konstanten des Metalls und dem Absorptionskoeffizienten K aus der Gleichung

$$K = -\frac{6\pi}{\lambda'} \text{Im} \left\{ \frac{(n' - i k')^2 - 1}{(n' - i k')^2 + 2} \right\} = \frac{36\pi}{\lambda} n_0^3 \frac{n k}{(n^2 - k^2 + 2n_0^2)^2 + 4n^2 k^2}. \quad (4)$$

K hängt hierbei direkt über den Faktor $\frac{1}{\lambda'}$ und indirekt über die Größen n und k von der Wellenlänge ab. Eine explizite *Teilchengrößenabhängigkeit* der Größe K tritt bei diesen kleinen Teilchen nicht mehr auf, eine implizite nur insofern, als sich n und k als teilchengrößenabhängig erweisen. Aus Gl. (4) ersieht man, daß die Messung des Absorptionskoeffizienten *allein* noch nicht zur Berechnung von n und k ausreicht. Es ist noch eine weitere Bestimmungsgleichung notwendig. Diese wird durch die Beziehung zwischen dem Brechungsindex der Metalllösung und demjenigen der suspendierten Metallteilchen geliefert. Bedeutet \bar{n} den Brechungsindex der Lösung, n_0 den des Suspensionsmittels, C die Volumenkonzentration und ist $\Delta\bar{n} = \bar{n} - n_0$, so gilt nach Rechnungen von GANS und HAPPEL⁴

$$\Delta\bar{n} = C \cdot n_0 \cdot \frac{3}{2} \text{Re}(a_1 + a_2 - p_1). \quad (5)$$

a_1, a_2, p_1 haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. (2). Führt man die Größe: $L = \frac{\bar{n} - n_0}{n_0 C}$ ein, so erhält man

$$L = \frac{\bar{n} - n_0}{n_0 C} = \frac{3}{2} \text{Re}(a_1 + a_2 - p_1). \quad (6)$$

Für kleine Teilchen vereinfacht sich die Gleichung zu

$$L = \frac{3}{2} \text{Re} \left(\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right). \quad (7)$$

Damit ist die zweite Bestimmungsgleichung für n und k gewonnen. Setzt man $A = 2/3 L$ und $B = -\frac{\lambda'}{6\pi} K$, so erhält man aus den Gln. (3) und (7) die komplexe Beziehung

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = A + i B. \quad (8)$$

⁴ GANS, R., u. H. HAPPEL: Ann. d. Phys. 29, 277 (1909).

Aufgelöst nach n' ergibt sich

$$n' = \frac{1}{\sqrt{(1-A)^2 + B^2}} \sqrt{[A - 2(A^2 + B^2) + 1] + i 3B}, \quad (9)$$

oder

$$n = n - i k = \frac{n_0}{\sqrt{(1-A)^2 + B^2}} \sqrt{[A - 2(A^2 + B^2) + 1] + i 3B}. \quad (10)$$

Damit erhält man schließlich für n und k die Gleichungen

$$n = \operatorname{Re} \left\{ \frac{n_0}{\sqrt{(1-A)^2 + B^2}} \sqrt{[A - 2(A^2 + B^2) + 1] + i 3B} \right\}, \quad (11)$$

$$k = -\operatorname{Im} \{ \dots \}. \quad (12)$$

Der Absorptionskoeffizient K läßt sich nach Gl. (1) auf Grund einer Messung der Durchlässigkeit hinreichend genau (auf mindestens 1%) mit einem Spektralphotometer bestimmen. Die Durchlässigkeiten von Goldsolen der benutzten Konzentration ($C \approx 10^{-6}$) liegen bei einer Schichtdicke von 10 mm im sichtbaren Spektralbereich ungefähr zwischen 20% und 90%, d.h. in einem für die Messung günstigen Bereich. Wesentlich schwieriger ist die Messung der Größe $\Delta \bar{n}$. Dieser Brechungsindexunterschied ist bei den üblichen Konzentrationen der Goldsole sehr klein. Schon GANS und HAPPEL⁵ bemerkten, daß bei wäßrigen Goldlösungen der Brechungsindex kaum merklich von dem des Wassers abweicht. Die für die vorliegende Untersuchung verwendeten Goldsole besaßen eine Volumenkonzentration von etwa $C = 2 \times 10^{-6}$. Damit errechnet sich im Sichtbaren ein $\Delta \bar{n}$, das zwischen 1×10^{-6} und 1×10^{-5} liegt. Will man die Bestimmung auf 1% genau durchführen, so darf der Gesamtfehler der Messung von $\Delta \bar{n}$ nur 1×10^{-8} bzw. 1×10^{-7} betragen. Eine Erhöhung der Volumenkonzentration C hätte zwar erlaubt, Lösungen mit einem höheren Wert von $\Delta \bar{n}$ herzustellen; gleichzeitig aber hätte die Schichtdicke in der Interferometeranordnung in entsprechendem Maße vermindert werden müssen, um die Lichtabsorption in der Lösung in erträglichen Grenzen zu halten. Damit hätte aber die Meßgenauigkeit der Interferometeranordnung, die proportional zur Schichtdicke ist, wieder so stark abgenommen, daß letztlich für die Genauigkeit der Bestimmung der optischen Konstanten n und k der Metallteilchen nichts gewonnen worden wäre. Abgesehen davon wäre es fraglich gewesen, ob sich Goldsole so gleichmäßiger Beschaffenheit, wie sie bei den Messungen vorlagen, auch bei erhöhter Goldkonzentration hätten herstellen lassen.

Zunächst soll einmal gezeigt werden, daß mit einem der üblichen Laboratoriumsinterferometer (z.B. nach RAYLEIGH-LÖWE) eine solche

⁵ GANS, R., u. H. HAPPEL: 1. c.

Messung nicht ausgeführt werden kann. Zur Erläuterung der Meßaufgabe seien die Verhältnisse bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ für ein Goldsol der Teilchengröße $30 \text{ m}\mu$ betrachtet. Der Berechnung der zu erwartenden Effekte nach Gl. (2) und Gl. (6) werden die optischen Konstanten für massives Gold nach SCHULZ⁶ zugrunde gelegt: $n = 0,34$ $k = 2,37$. Dann ist bei einer Volumenkonzentration C der Sole von $1,85 \cdot 10^{-6}$ und einem $n_0 = 1,333$ die Größe $L = \frac{\bar{n} - n_0}{n_0 C} = 4,1$ und $K = 61,9 \cdot 10^3 [\text{mm}^{-1}]$. Damit erhält man:

$$\Delta \bar{n} = 4,1 \cdot 1,85 \cdot 1,33 \cdot 10^{-6} = 1,01 \cdot 10^{-5}.$$

In Laboratoriumsinterferometern üblicher Bauart beträgt die Einstellgenauigkeit bei der Messung des Gangunterschiedes der beiden interferierenden Teilstrahlen etwa $\lambda/20$, d.h. soll ein Brechungsunterschied auf 1% genau gemessen werden, so ist die Schichtdicke d so groß zu wählen, daß ein Gangunterschied von mindestens 5λ zwischen den beiden interferierenden Bündeln entsteht. Das bedeutet für den vorliegenden Fall, daß eine Schichtdicke von etwa 27 cm gewählt werden müßte:

$$\Delta \bar{n} \cdot d = 5 \lambda$$

$$d = \frac{5 \lambda}{\Delta \bar{n}}$$

$$d = \frac{2,75 \cdot 10^{-4}}{1,01 \cdot 10^{-5}} \text{ cm} = 27,2 \text{ cm}.$$

Bei einer solchen Schichtdicke ist aber die Durchlässigkeit verschwindend gering. Wird andererseits die Schichtdicke so stark reduziert, daß beide Vergleichsstrahlen nicht ungebührlich stark geschwächt werden, so erhebt sich die Aufgabe, einen Gangunterschied von $0,2 \lambda$ bis auf $0,002 \lambda$ genau zu messen. Nun kann aber zur Messung so kleiner Gangunterschiede in absorbierenden Medien ein von FLEISCHMANN und SCHOPPER⁷ angegebenes hochempfindliches Verfahren verwendet werden, bei dem die beiden interferierenden Strahlen auf gleiche Intensität gebracht werden, so daß stets mit maximalem Kontrast gearbeitet werden kann. Hierzu war es erforderlich, die Anordnung speziell für die Untersuchung von Flüssigkeiten einzurichten. (Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und Meßmethoden wird in einer späteren Veröffentlichung erfolgen.)

Mit dieser Anordnung, die für Messungen bei den Wellenlängen 436, 546, 578 und 642 m μ eingerichtet worden war, konnte tatsächlich ein Gangunterschied von $0,2 \lambda$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002 \lambda$ ermittelt werden. Mit etwas geringerer Genauigkeit konnten auch Messungen bei den Wellenlängen 492, 526 und 612 m μ durchgeführt werden.

⁶ SCHULZ, L. G.: Adv. Physics **6**, 102 (1957).

⁷ FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **131**, 225 (1952).

Da die Goldlösungen infolge des Herstellungsverfahrens stets geringe Mengen eines Elektrolyten enthalten, durch den eine Brechungsindexänderung des Wassers von der Größe der durch die Goldteilchen hervorgerufenen eintreten kann, mußte besondere Sorgfalt auf die Eliminierung dieses Störeinflusses gelegt werden. Zu diesem Zweck wurden die Goldteilchen durch Zentrifugieren oder Ultrafiltration aus der Lösung entfernt. Als Δn wurde dann die Differenz der Brechungsindizes von Sol und Ultrafiltrat und nicht etwa diejenige von Sol und reinem Wasser gemessen. Für den Faktor $1/n_0$ in Gl. (6) konnte jedoch der Brechungsindex des reinen Wassers eingesetzt werden.

Die Goldsole wurde nach der Methode von ZSIGMONDY⁸ hergestellt. Die kleinsten Teilchen lagen bei den Phosphorkeimsolen vor (etwa 3 μ Durchmesser). Größere Teilchen wurden aus vorbekeimten Lösungen von HAuCl_4 durch Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen. Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgte mit Hilfe eines Siemens-Übermikroskopes, das mit Hülsenpolschuh und Stigmator ausgerüstet war. Zur Ermittlung der optischen Konstanten kleiner Goldteilchen nach den Gln. (11) und (12) wurden Sole mit Teilchengrößen von 3 bis 30 μ herangezogen. Man muß sich vor Augen halten, daß die Gln. (11) und (12) entsprechend ihrer Herleitung aus einer Approximation der strengen Mieschen Theorie streng nur für verschwindende Teilchengröße gelten. Für Teilchen von 15 μ Durchmesser entsteht bei der Berechnung der optischen Konstanten bereits ein Fehler von 1%, bei solchen von 30 μ Durchmesser ein Fehler von ungefähr 6%. Da aber ein „echter“ Einfluß der Teilchengrößen auf die optischen Konstanten ohnehin erst unterhalb von 15 μ zu erwarten war, konnte diese aus der Mieschen Theorie folgende Korrektur als geringfügig vernachlässigt werden.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse der Messung von n und k von Gold als Funktion der Wellenlänge wiedergegeben. Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus Messungen an meist fünf verschiedenen Solen des angegebenen Teilchengrößenbereichs. Die eingezeichneten vertikalen Strecken stellen den mittleren Fehler des arithmetischen Mittels dar. Den Werten bei den Wellenlängen $\lambda = 436, 546, 578$ und 642μ ist das größere Gewicht zuzuschreiben, weil hier, wie schon erwähnt, die Bestimmung der Größe L am genauesten möglich war. Die größte Unsicherheit bei der Bestimmung von n und k wurde durch Schwankungen im Brechungsindex des Ultrafiltrates verursacht. Es wurde auf die sorgfältige Eliminierung dieses Einflusses daher der größte Wert gelegt. Trotzdem konnte der Fehlerbereich, wie er in Fig. 1 dargestellt ist, nicht weiter herabgedrückt werden. Zum Vergleich sind in Fig. 1 bisher unveröffent-

⁸ Vgl. ZSIGMONDY, R., u. P. A. THIESSEN: Das kolloide Gold. Leipzig 1925.

lichte Massivwerte⁹ – durch eine möglichst glatte Kurve miteinander verbunden – eingetragen. Zunächst entnimmt man der Fig. 1, daß ein teilchengrößenabhängiger Gang der optischen Konstanten auftritt, und zwar ist dieser am stärksten bei den n -Werten im Wellenlängenbereich oberhalb von etwa 525 m μ , gering bei den zugehörigen k -Werten.

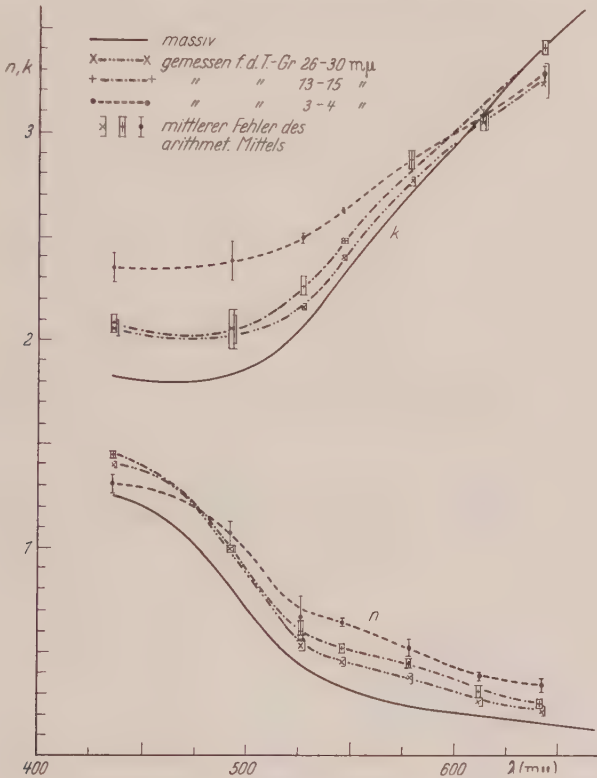


Fig. 1. Die optischen Konstanten n und k kleiner Goldteilchen als Funktion der Wellenlänge λ

Dieses Verhalten geht noch deutlicher aus den Fig. 2 und 3 hervor, die die prozentuale Änderung der optischen Konstanten beim Übergang von den Massivwerten zu denjenigen bei kleinen Teilchen enthalten. Man sieht, daß diese mit zunehmender Teilchengröße deutlich kleiner wird. Es ist anzunehmen, daß bei noch weiter wachsender Teilchengröße die Annäherung an die Massivwerte noch besser wird. Wenn man die von uns erhaltenen Werte von n und k mit den aus der Literatur bekannten Werten, die an dünnen Schichten ähnlicher Dicke erhalten wurden, vergleicht, fällt auf, wie wenig sich im Grunde genommen die optischen Konstanten mit abnehmender Teilchengröße ändern, ganz im Gegensatz

⁹ FRAGSTEIN, C. V., u. H. KAMPERMANN: Unveröffentlichte Messungen.

zu den extrem großen Variationen, die früher an dünnen Schichten erhalten wurden. In Fig. 4 und 5 sind zwei ältere, viel zitierte Messungen

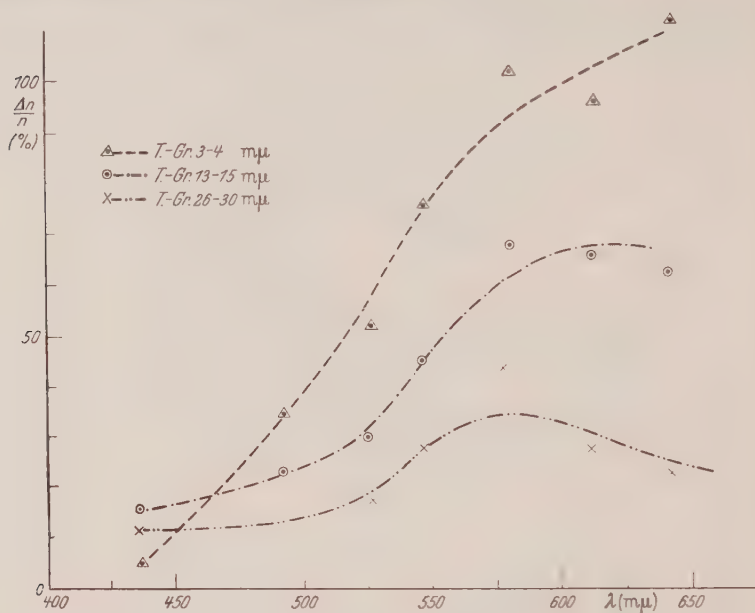


Fig. 2. Prozentuale Abweichung des Brechungsquotienten kleiner Goldteilchen vom Massivwert n als Funktion der Wellenlänge λ

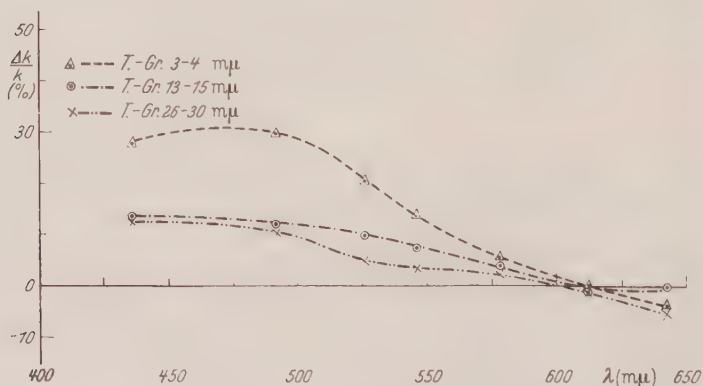


Fig. 3. Prozentuale Abweichung des Absorptionskoeffizienten kleiner Goldteilchen vom Massivwert k als Funktion der Wellenlänge λ

von GOOS¹⁰ und KRAUTKRÄMER¹¹ des Brechungsquotienten und des Absorptionskoeffizienten von Gold neben den von uns erhaltenen

¹⁰ Goos, F.: Z. Physik **106**, 606 (1937).

¹¹ KRAUTKRÄMER, J.: Ann. d. Phys. **32**, 537 (1938).

Werten eingezeichnet. Sowohl nach GOOS als auch nach KRAUTKRÄMER wächst n bei der Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ m}\mu$ von $n = 0,2$ bei einer Schicht-

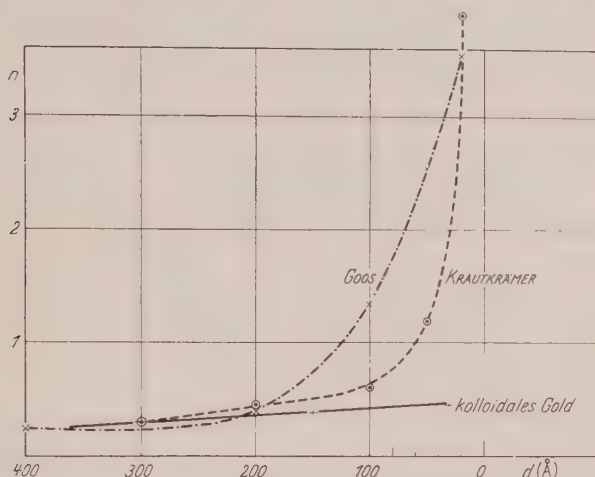


Fig. 4. Brechungsindex n von Goldschichten als Funktion der Schichtdicke d bei der Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ m}\mu$. Zum Vergleich unsere Messung an kolloidalem Gold, wobei unter d der Teilchendurchmesser zu verstehen ist

dicke von 400 Å auf ungefähr $n = 3,5$ bei 15 Å Schichtdicke. Demgegenüber zeigen unsere Messungen in dem entsprechenden Teilchen-

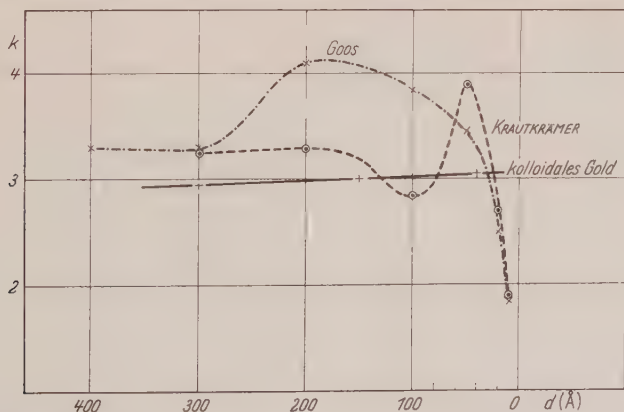


Fig. 5. Absorptionskoeffizient von Goldschichten als Funktion der Schichtdicke d bei der Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ m}\mu$. Zum Vergleich unsere Messung an kolloidalem Gold, wobei unter d der Teilchendurchmesser zu verstehen ist

größenbereich und bei der gleichen Wellenlänge ein Anwachsen von n um nur etwa 50% (von $n = 0,26$ auf $0,38$). Dies scheint uns bemerkenswert zu sein; denn bisher war trotz zahlreicher Messungen und zahlreicher kritischer Analysen die Frage noch völlig offen, ob die sog.

Anomalie der optischen Konstanten, d.h. die starke Änderung von n und k im Bereich dünner Schichten, ein echter Effekt des Materials bei extrem geringer Dicke sei oder ob sie — gewissermaßen als physikalisches Artefakt — durch die Körnigkeit der verwendeten Schichten vorgetäuscht würde. Es bestehen nach unserer Kenntnis bisher keine Be-

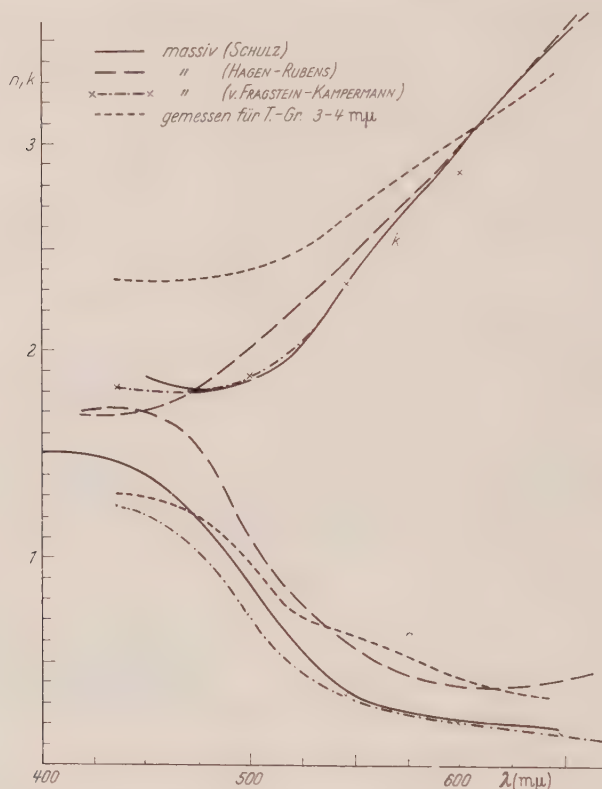


Fig. 6. Die optischen Konstanten n und k von massivem Gold als Funktion der Wellenlänge λ nach verschiedenen Autoren. Zum Vergleich die optischen Konstanten sehr kleiner Goldteilchen

stimmungen der optischen Konstanten bei extrem dünnen Schichten von Metallen, bei denen die Werte von n und k so nah an den Massivwerten gelegen hätten wie bei den unseren. Es spricht also viel dafür, daß die bisher beobachtete Anomalie der optischen Konstanten zum allergrößten Teil durch die Struktur der untersuchten Metallschichten vorgetäuscht wurde. Diese Auffassung ist zwar nicht neu, sie war aber bisher mehr oder weniger eine Vermutung, da man experimentell den Struktureffekt nicht von einer echten Anomalie trennen konnte. Bei den vorliegenden Messungen ist aber der Struktureffekt eliminiert, da

Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und Konzentration des Goldsols genau bekannt waren und in der Rechnung berücksichtigt sind. Nun soll aber die Anomalie der optischen Konstanten nicht vollständig als reiner Struktureffekt abgetan werden, sondern wir schließen aus unseren Messungen, daß diese zwar keinesfalls so groß ist, wie bisher angenommen wurde, daß aber ein kleiner Effekt auf alle Fälle übrig bleibt. Es ist aus Fig. 1 zu erkennen, daß die Werte von n und k um so mehr von den Massivwerten abweichen, je kleiner die Teilchengröße ist. Diese Änderung soll im folgenden nach den Vorstellungen der Drude'schen Theorie der freien Elektronen analysiert werden.

Tabelle 1. Die optischen Konstanten n und k von Gold als Funktion von Wellenlänge und Teilchengröße im Vergleich mit den Massivwerten nach neueren Messungen (SCHULZ, v. FRAGSTEIN und KAMPERMANN)

λ (m μ)	T.-Gr.							
	3-4 m μ		13-15 m μ		26-30 m μ		massiv	
	n	k	n	k	n	k	n	k
436	1,31	2,35	1,45	2,08	1,40	2,06	1,25	1,83
492	1,07	2,39	0,99	2,06	1,00	2,07	0,81	1,83
526	0,68	2,50	0,60	2,27	0,53	2,17	0,44	2,07
546	0,64	2,64	0,52	2,49	0,46	2,41	0,34	2,32
578	0,52	2,88	0,45	2,88	0,37	2,78	0,24	2,72
612	0,38	3,10	0,31	3,06	0,26	3,07	0,19	3,06
642	0,34	3,31	0,26	3,44	0,22	3,27	0,16	3,40

Im übrigen hängt die Größe der prozentualen Abweichungen natürlich davon ab, welche Werte man als verbindlich für das Massivmaterial ansieht. In Fig. 6 sind die Massivwerte nach SCHULZ¹² und nach v. FRAGSTEIN und KAMPERMANN¹³ sowie ältere Werte nach HAGEN und RUBENS¹⁴ neben den an sehr feinteiligen Goldsolen von uns erhaltenen Werten eingetragen. Es spricht alles dafür, die Werte von SCHULZ bzw. v. FRAGSTEIN und KAMPERMANN als die genaueren anzusehen, denn erstens stimmen sie mit anderen, neueren Bestimmungen sehr viel besser überein als die alten Werte von HAGEN und RUBENS und zweitens würde sich sonst aus der in Fig. 1 sichtbaren Teilchengrößenabhängigkeit von n und k der paradoxe Schluß ergeben, daß diese Werte (an Goldsolen bestimmt) sich um so besser dem Massivwert anpassen, je kleiner die Teilchen sind.

In Tabelle 1 sind nun die einzelnen Werte für n und k für die verschiedenen Teilchengrößenbereiche in Abhängigkeit von der Wellen-

¹² SCHULZ, L. G.: l. c.

¹³ FRAGSTEIN, C. v., u. H. KAMPERMANN: l. c.

¹⁴ Vgl. MIE, G.: l. c.

länge zusammengefaßt. Tabelle 2 enthält eine ähnliche Zusammenstellung der Werte n und k für verschiedene Schichtdicken nach Messungen von Goos¹⁵ an dünnen Goldschichten. Die Untersuchung der kolloidalen Goldlösungen hat also ergeben, daß die optischen Konstanten des Goldes in feiner Verteilung weit weniger von den Massivwerten abweichen, als dies bei dünnen Schichten vergleichbarer Dicke von anderen Autoren beobachtet wurde. Hierbei ist zu beachten, daß sich an den von uns untersuchten kleinen Partikelchen Anomalien noch sehr viel deutlicher hätten zeigen müssen als an dünnen Schichten, weil bei diesen alle drei Raumdimensionen sehr gering sind, während bei dünnen Schich-

Tabelle 2. Die optischen Konstanten n und k dünner Goldschichten als Funktion von Wellenlänge und Schichtdicke nach Goos. Massivwerte nach neueren Messungen (SCHULZ, v. FRAGSTEIN und KAMPERMANN)

$\lambda(\text{m}\mu)$	Schichtdicke							
	3 m μ		7,5 m μ		15 m μ		massiv	
	n	k	n	k	n	k	n	k
400	1,95	1,78	2,1	1,65	2,15	1,7	—	—
450	2,0	1,9	2,0	1,75	1,85	1,75	1,20	1,80
500	2,1	2,1	1,4	2,1	1,15	2,1	0,72	1,88
550	2,5	2,55	1,4	2,9	0,75	2,75	0,32	2,34
600	3,3	2,9	1,85	3,7	0,7	3,4	0,21	2,85
650	4,05	2,65	3,1	4,0	0,8	4,1	0,15	3,62

ten dies nur für eine Dimension zutrifft; mit anderen Worten: Zusammenhängende Schichten müßten eine noch geringere Anomalie aufweisen als Teilchen vergleichbaren Durchmessers. Als erstes wäre zu diskutieren, welchen Einfluß eine etwaige Abweichung der Teilchenform von der Kugelgestalt auf den Wert der optischen Konstanten haben könnte. Nun läßt sich aber aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen unter Einbeziehung des begrenzten Auflösungsvermögens des Übermikroskopes mit Sicherheit sagen, daß eine Elliptizität der Teilchen nur in dem relativ engen Bereich zwischen 0,5 und 1 vorhanden sein könnte. Nach der für ellipsoidische Teilchen entwickelten Theorie von GANS¹⁶ ergeben sich aber dann Korrekturen, die die tatsächlich beobachteten Änderungen der optischen Konstanten nicht zu erklären gestatten.

Auch die optische Wirkung einer Hydrathülle um die Goldteilchen, die von manchen Autoren angenommen wird, dürfte nicht hinreichen, um die beobachtete Veränderung der optischen Konstanten zu erklären; denn es ist sonst schwer einzusehen, warum sich bei sorgfältigen Streu- und Absorptionsmessungen, die wir in quantitativer Übereinstimmung

¹⁵ GOOS, F.: l. c.

¹⁶ GANS, R.: Ann. d. Phys. **37**, 881 (1912).

mit der Mieschen Theorie gefunden haben, kein merklicher Einfluß der Hydrathülle gezeigt hat. Außerdem würde die dielektrische Hülle, die ein sehr kleines, leitendes Teilchen umgibt, wahrscheinlich auch nur eine sehr kleine und sich über alle Wellenlängen des Sichtbaren gleichmäßig erstreckende Zusatzabsorption bewirken, wie es in einer früheren Arbeit von uns und in einer solchen von GÜTTLER¹⁷ bereits diskutiert wurde. Auf eine Hypothese von Wo. PAULI¹⁸, wonach die Farbe der Goldsole auf die Wirkung von Oberflächenkomplexen zurückgeführt wird, braucht wohl nicht näher eingegangen zu werden, nachdem zum mindesten an Teilchen mit einem Radius größer als etwa 30 m μ die Gültigkeit der Mieschen Theorie durch Streu- und Absorptionsmessung quantitativ¹⁹ nachgewiesen wurde. Es liegt also der Schluß nahe, daß es sich bei den an Goldsolen beobachteten Anomalien nicht um sekundäre Effekte, sondern um eine echte Änderung der optischen Konstanten handelt. Im folgenden soll diskutiert werden, ob sich diese Änderungen auf Grund der Elektronentheorie der Metalle erklären lassen. Im Rahmen der Drudeschen Theorie freier Elektronen ergeben sich nach V. FRAGSTEIN und RÖMER²⁰ für n und k die Näherungsformeln

$$k = \frac{\nu_1}{\nu}, \quad (13)$$

$$n = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nu_1 \nu_0}{\nu^2}, \quad (14)$$

wenn für die Frequenz ν des Meßlichtes die Bedingung erfüllt ist $\nu_0^2 \ll \nu^2 \ll \nu_1^2$ und außerdem $n^2 \ll k^2$ ist. Hierbei stellt ν_1 die Plasmaresonanzfrequenz und ν_0 eine Größe dar, die bis auf den Faktor $1/2\pi$ das Reziproke der mittleren Stoßzeit der freien Elektronen bedeutet. Für Gold²¹ ist $\nu_1 = 1,9 \cdot 10^{15}$ und $\nu_0 = 4,1 \cdot 10^{12}$. Die genannte Bedingung ist für die Frequenzen des sichtbaren Spektrums ($\nu = 3,7$ bis $7,5 \cdot 10^{14}$ sec⁻¹) hinreichend erfüllt. Wenn man die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_0 einführt, hat man mit $\nu_0 = \frac{\nu_1^2}{2\sigma_0}$

$$k = \frac{\nu_1}{\nu}, \quad (15)$$

$$n = \frac{1}{4} \cdot \frac{\nu_1^3}{\sigma_0 \nu^2}. \quad (16)$$

¹⁷ GÜTTLER, A.: Ann. d. Phys. **11**, 65 (1953).

¹⁸ PAULI, Wo.: Helv. chim. Acta **32**, 795 (1949).

¹⁹ FRAGSTEIN, C. V., I. MEINGAST u. H. HOCH: Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 174, 1955.

²⁰ FRAGSTEIN, C. V., u. H. RÖMER: l. c.

²¹ Siehe FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle, S. 115 u. S. 118. Berlin 1936.

Nun ist die spezifische Leitfähigkeit ihrerseits abhängig von der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Nimmt man an, daß die Elektronen an der Wand eines kugelförmigen Teilchens vom Radius ϱ diffus reflektiert werden und nur Wandstöße vorkommen, so ergibt sich nach EULER²² für die mittlere freie Weglänge l_m der Elektronen in einer Kugel vom Radius ϱ

$$l_m = \varrho, \quad (17)$$

also der Kugelradius selber. Wegen der Beziehung

$$\sigma_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{N e^2 l_m}{m^* \bar{v}},$$

wobei N die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit, e die Ladung der Elektronen, l_m die mittlere freie Weglänge, m^* die Masse der Elektronen und \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen bedeutet, ergibt sich jetzt

$$k = \frac{v_1}{v}, \quad (18)$$

$$n = \frac{c}{\varrho} \cdot \frac{1}{v^2}, \quad (19)$$

$$c = \frac{1}{2} v_1^3 \frac{m^* \bar{v}}{N e^2}. \quad (19a)$$

Der Brechungsquotient n erweist sich also als umgekehrt proportional zum Teilchenradius ϱ . Bezeichnet l_∞ die mittlere freie Weglänge im unendlich ausgedehnten Material, so folgt schließlich für den Brechungsindex kleiner Kugeln n

$$\frac{n}{n_\infty} = \frac{l_\infty}{\varrho}. \quad (20)$$

Während also n infolge der Weglängenänderung eine starke Zunahme bei abnehmender Teilchengröße zeigen sollte, ist von k im Rahmen unserer Näherung Gl. (18) zunächst eine Unabhängigkeit vom Radius der Teilchen zu erwarten. In den Fig. 2 und 3 sind die Änderungen von n und k als Funktion der Wellenlänge (Parameter ist die Teilchengröße) aufgetragen. $\frac{1}{n}$ nimmt bei einer Teilchengröße von $3-4 \mu\mu$ (die kleinsten verwendeten Teilchen) mit der Wellenlänge monoton wachsend um etwa 120% zu. Bei den größeren Teilchen ist der Zuwachs entsprechend kleiner. Berücksichtigt man auch die Meßpunkte für $\lambda = 578 \mu\mu$, die eine nicht so große Meßgenauigkeit beanspruchen wie diejenigen für $\lambda = 546 \mu\mu$, so würde sich für $\frac{\Delta n}{n}$ ein

²² EULER, J.: Z. Physik **137**, 318 (1954).

schwaches Maximum an dieser Stelle ergeben, das aber noch nicht genügend gesichert erscheint. Die Größe $\frac{\Delta k}{k}$ andererseits ändert sich in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung bei Wellenlängen oberhalb etwa $550 \text{ m}\mu$ weit weniger mit der Teilchengröße als $\frac{\Delta n}{n}$.

Die Änderung von n läßt sich nun etwas genauer analysieren. Da nach Gl. (17) die mittlere freie Weglänge gleich dem Teilchenradius gesetzt wird, hätte man bei $\varrho = 2 \text{ m}\mu$ (mittlere freie Weglänge im Massivmaterial = $41 \text{ m}\mu$)²³ eine Erhöhung von n um den Faktor 20,5 zu erwarten [Gl. (20)]. So groß ist der beobachtete Effekt aber keineswegs. Vielmehr erreicht n bei Teilchen von 3 bis $4 \text{ m}\mu$ Durchmesser maximal etwa den doppelten Betrag des Massivwertes. Diese Diskrepanz kann ihre Erklärung in dem Umstand finden, daß das optische Verhalten des Goldes weder im Sichtbaren noch viel weniger im Ultravioletten *allein* durch die freien Elektronen bestimmt wird. Zum mindesten im UV und im kurzwelligen Sichtbaren²⁴ werden durch primäre Quantensprünge (Übergänge der Elektronen zwischen zwei Bändern unter Erhaltung der Wellenzahl) und bei längeren Wellen des Sichtbaren durch sekundäre Quantensprünge (Anregung eines Elektrons gekoppelt mit Absorption oder Emission eines Gitterschwingungsquants) Absorptionsvorgänge bewirkt. Ein nur geringer Teil der Absorption ist auf die Wirkung der freien Elektronen zurückzuführen. Erst im langwelligen Sichtbaren kommt allmählich der Anteil der freien Elektronen zum Zuge, um im Ultrarot das optische Verhalten der Metalle allein zu bestimmen. Die für die Absorption verantwortlichen Vorgänge bedingen nun auch den Verlauf des Brechungsindex. Es sei vereinfachend angenommen, daß der tatsächlich beobachtete Wert des Brechungsindex sich additiv aus den Teilbeträgen, die von den verschiedenen Absorptionsmechanismen herrühren, zusammensetzt. Dann läßt sich derjenige Teil des Brechungsindex, für dessen Zustandekommen die freien Elektronen verantwortlich sind, nach Gl. (14) und (20) berechnen. Dabei ergibt sich unter Verwendung der Daten von FRÖHLICH²⁵ ($r_1 = 1,9 \cdot 10^{15}$, $r_0 = 4,1 \cdot 10^{12}$) für das Massivmaterial der Wert n_f^∞ und für Teilchen mit dem Radius ϱ der Wert n_f^q . Tabelle 3 enthält beide Größen in der 3. bzw. 5. Spalte. In der 2. Spalte findet man den tatsächlichen Brechungsindex für das Massivmaterial n^∞ nach v. FRAGSTEIN u. KAMPERMANN²⁶. Spalte 6 enthält die Summe aus der Größe $n^\infty - n_f^\infty$, d. h. demjenigen Anteil des Brechungsindex, der *nicht* von den freien Elektronen herrührt und der als teilchengrößenunabhängig angesehen werden soll,

²³ MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. II, S. 206. Stuttgart 1955.

²⁴ JOOS, G., u. A. KLOPPER: Z. Physik **138**, 251 (1954).

²⁵ FRÖHLICH, H.: l. c.

²⁶ FRAGSTEIN, C. v., u. H. KAMPERMANN: l. c.

und der Größe n_f^0 , die den nach der Theorie von DRUDE berechneten Anteil des Brechungsindex, herrührend von der Wirkung der freien Elektronen, für den Teilchenradius ϱ darstellt. Der Grad der Übereinstimmung zwischen den Größen $n^\infty - n_f^\infty + n_f^0$ (6. Spalte) und der experimentell ermittelten Größe n (7. Spalte) ist ein Maßstab für die Brauchbarkeit der vorgetragenen Vorstellungen. Unter Berücksichtigung der Schwierigkeit der Messung und damit der relativ großen Fehlergrenze von n wird man die Übereinstimmung zwischen den Werten der Spalten 6 und 7 als leidlich bezeichnen können. Es wird

Tabelle 3. Erklärungen im Text

1	2	3	4	5	6	7
λ (m μ)	n^∞	n_f^∞	2ϱ	n_f^0	$n^\infty - n_f^\infty + n_f^0$	n
642	0,16	0,018		0,36	0,50	0,34
546	0,34	0,013	4,0	0,27	0,61	0,64
436	1,25	0,008	(m μ)	0,16	1,40	1,31
642	0,16	0,018		0,12	0,26	0,31
546	0,34	0,013	14,0	0,09	0,42	0,52
436	1,25	0,008	(m μ)	0,05	1,29	1,45
642	0,16	0,018		0,05	0,19	0,22
546	0,34	0,013	30,0	0,035	0,36	0,46
436	1,25	0,008	(m μ)	0,022	1,26	1,40

also damit sowohl die Teilchengrößenabhängigkeit von n als auch die Wellenlängenabhängigkeit des Teilchengrößeneinflusses einigermaßen quantitativ wiedergegeben. (Es mag daran erinnert werden, daß bei allen bisher vorliegenden Messungen der optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Schichtdicke oder Teilchengröße nicht entfernt daran gedacht werden konnte, einen Vergleich mit den Voraussagen der Drudeschen Theorie überhaupt durchzuführen).

Zum Schluß seien noch zwei Arbeiten, die eine ähnliche Zielsetzung wie die vorliegende hatten, erwähnt, ohne daß aber die zu erhaltenen Meßresultate zu einer Bestimmung der optischen Konstanten ausgenutzt werden konnten. In einer Arbeit von W. HAMPE²⁷ wurden Absorptionsmessungen an dünnen Schichten durchgeführt, die durch gleichzeitiges Aufdampfen von Siliziummonoxyd und Gold hergestellt worden waren. Die Schichten stellten Goldkugeln dar, die wahrscheinlich in Siliziumdioxid eingebettet waren, also Goldkolloide hoher Konzentration. Die theoretische Behandlung führte zu der Aussage, daß die spektrale Absorption dieser Schichten unabhängig von der Teilchengröße sein sollte, wenn die optischen Konstanten von ihr unabhängig sind und wenn der

²⁷ HAMPE, W.: Z. Physik **152**, 476 (1958).

Füllfaktor konstant gehalten wird. Dies ist die gleiche Aussage wie die der Mieschen Theorie bezüglich der Absorption feinteiliger Goldsole. Experimentell beobachtete HAMPE jedoch eine Teilchengrößenabhängigkeit, die in einer mit abnehmender Teilchengröße zunehmenden Abflachung des bei größeren Teilchen deutlich ausgeprägten Absorptionsmaximums führt, ganz ähnlich wie bei unseren Beobachtungen an Goldsolen. Die Deutung dieser Absorptionsänderung erfolgte in gleicher Weise wie bei uns über die Annahme einer Verkürzung der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Die anomalen optischen Konstanten des Goldes wurden jedoch nicht explizit bestimmt. In einer zweiten Untersuchung von DOYLE²⁸ über das Absorptionsspektrum von feinen Natriumteilchen in Natriumchloridkristallen konnte Übereinstimmung zwischen der experimentellen Kurve und der nach dem Modell freier Elektronen berechneten erzielt werden, wenn mit einer gegenüber dem Massivwert um den Faktor $1/10$ reduzierten mittleren freien Weglänge gerechnet wurde. Eine direkte Bestimmung der Teilchendurchmesser erfolgte nicht. Die beiden zitierten Arbeiten liefern also auf alle Fälle eine Bestätigung dafür, daß bei den fraglichen Teilchengrößen mit einem Weglängeneffekt der optischen Konstanten gerechnet werden muß. Welchen Einfluß die Teilchengröße auf denjenigen Teil der optischen Konstanten hat, der von den Absorptionsvorgängen zwischen den Bändern herrührt, läßt sich bisher nicht sagen. Es wäre möglich, daß auf diese Weise die aus Abb. 3 ersichtliche Zunahme der Werte von k mit Abnehmen der Teilchengröße unterhalb von $500\text{ m}\mu$ erklärt werden kann. Dazu bedarf es aber weiterer Untersuchungen. Auf alle Fälle scheint es geraten, die Anomalie der optischen Konstanten weiter ins Ultrarot zu verfolgen, weil dann die Änderung von n und k sehr viel größer und vor allem der Einfluß der freien Elektronen dann keinesfalls mehr von der Bandstruktur zugedeckt werden wird. Auch die Untersuchungen anderer Metalle (z. B. Silber) in kolloidaler Lösung wird weiter zur Klärung dieser Frage beitragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir unseren verbindlichen Dank für die Überlassung eines Übermikroskops und eines Spektralphotometers, mit denen die Teilchengrößenbestimmungen bzw. Absorptionsmessungen durchgeführt wurden.

²⁸ DOYLE, W.T.: Phys. Rev. **111**, 1067 (1958).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen

Zur Elektrolumineszenz von ZnS/ZnO -Schmelzlingen* **

Von

E. A. SCHWAGER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Februar 1961)

Polykristalline ZnS/ZnO -Schmelzlinge lassen sich vorteilhaft für Elektrolumineszenz-Untersuchungen verwenden. Das Verhalten dieser Proben ist dem der üblichen Leuchtcondensatoranordnungen mit Pulverleuchtstoffen analog. Eine Anregungsschwelle für die Elektrolumineszenz konnte an den Proben nicht gefunden werden.

I. Einleitung

Durch besondere Schmelz- und Abkühlbedingungen können in dem von FISCHER¹ entwickelten Hochdruck-Hochtemperatur-Ofen ZnS -Schmelzlinge mit einkristallinen Bereichen von etwa 10 mm^2 Fläche erhalten werden. Darüber wird H. GERSTNER an anderer Stelle berichten^{1a}. ZnS/ZnO -Mischungen, wie sie bei den üblichen Elektrolumineszenz-Leuchtstoffen vorliegen, bleiben dagegen polykristallin. Über Messungen an zwei typischen Proben solcher polykristalliner ZnS/ZnO -Schmelzlinge soll hier berichtet werden.

ZnS -, „Einkristalle“ enthalten auch bei den langwierigsten Züchtungsverfahren noch Korngrenzen und Versetzungen, die in der Elektrolumineszenz (EL) eine wichtige Rolle spielen. Da man aber deren Verteilung nicht beherrscht, kann man kaum von definierten Verhältnissen sprechen. Es ist deshalb nicht abwegig, zunächst die wesentlich einfacher herzustellenden polykristallinen Schmelzlinge zu untersuchen. Diese können in wenigen Minuten erschmolzen werden und haben gegenüber den üblichen Kristallzüchtverfahren aus der Dampfphase den Vorteil, daß alle zum Ausgangsmaterial geeignet zugegebenen Aktivatoren auch im Schmelzling enthalten sind.

Durch die polykristallinen Schmelzlinge werden die üblichen Leuchtcondensatoranordnungen nachgeahmt, jedoch fallen die dielektrischen Einbettmaterialien weg, die sich durch ihre Sprödigkeit bei tiefer Tem-

* Auszug aus der Dissertation, Gießen 1960.

** Herrn Professor RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ FISCHER, A.: Z. Naturforsch. **13a**, 105 (1958).

^{1a} GERSTNER, H.: Diss. Gießen 1961.

peratur, ihre Zersetzung bei höherer Temperatur und durch die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten in den bisherigen EL-Untersuchungen nachteilig bemerkbar machten.

II. Die Schmelzproben, der Einbau von Blei und die Rolle des ZnO

Die beiden hier benützten Schmelzproben* (als P1 und P2 bezeichnet) haben in Anlehnung an das Sylvania-Rezept² die folgende Zusammensetzung: 75,6 g ZnS (1% ZnCl₂), 24,42 g ZnO, 1,87 g PbCO₃, 0,0637 g CuO. — Die Probe P1 wurde bei 1900° C unter 5 Atm Stickstoffdruck in einem Tiegel aus spektralreinem Graphit* geschmolzen und in 90 min abgekühlt. Die Probe P2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei 20 Atm Stickstoffdruck geschmolzen und in 10 min abgekühlt. Durch den Schmelz- und Abkühlprozeß wird hohe Fehlordnung erzeugt und eingefroren, so daß die Haftstellendichte die Größenordnung der Aktivatorendichte erreicht, oder noch übertrifft. Durch den raschen Herstellungsprozeß bei Probe P2 wurde die Dissoziation des ZnS stark herabgesetzt und die Bildung von Zn-Fehlstellen (Lumineszenz-Zentren mit blauer Emission³) weitgehend verhindert.

Die angegebene Leuchtstoffmischung enthält neben ZnO viel Cu, Pb und ZnCl₂. Das Cu soll die für die EL günstigen leitfähigen Oberflächenschichten auf den Kristalliten bilden⁴. Blei wirkt nach Meinung der meisten Autoren nur als Flußmittel und verdampft als PbCl₂ (Chloridzusatz). In einer früheren Arbeit⁵ hatten wir aber gezeigt, daß Blei schon bei den üblichen Glühprozessen in der Größenordnung 10⁻⁵ Mol/Mol ZnS eingebaut wird. Das überschüssige Blei verdampft, oder bleibt als PbS zurück. Bei den Schmelzprozessen ist die Verdampfung gering, so daß ein hoher Prozentsatz von PbS in die Schmelzproben eingelagert wird. Dies trägt ebenfalls zur Bildung leitfähiger Zwischenschichten bei.

An den ZnS-Schmelzproben beobachtet man, daß Blei (und auch Mangan) die Ausbildung größerer Kristalle verhindert^{1a}. Schmilzt man pulverförmige ZnS/Pb-Leuchtstoffe, so erhält man polykristallines, milchig trübes Material, wie auch beim direkten Zusammenschmelzen von ZnS mit Bleizusatz. Beide Proben zeigen auch das gleiche Lumineszenzverhalten. Das kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß in ZnS/Pb-Leuchtstoffen, deren Kristallite unter dem Mikroskop hellgrün und durchsichtig erscheinen, tatsächlich Blei vorhanden ist.

Beim *raschen* Erschmelzen von *reinem* ZnS erhält man ebenfalls polykristallines Material. Jedoch ist die EL-Ausbeute so gering, daß diese Proben nur zu einigen Vergleichsmessungen herangezogen werden konnten.

Die Röntgenstrukturanalyse** zeigt, daß bei 1900° C hergestellte ZnS-Schmelzlinge — im Gegensatz zu den Kristallen von ADDAMIANO⁶ — kubische Struktur haben. Dies scheint eine Folge des Schmelz- und Abkühlprozesses zu sein, da bei

* Für die Überlassung von lumineszenzreinem ZnS als Ausgangsmaterial danken wir dem Leuchtstoffwerk Heidelberg und für die Überlassung von Graphitteilen, insbesondere aus spektralreinem Graphit, der Fa. Schunk und Ebe, Heuchelheim.

** Für die Durchführung der Röntgenaufnahmen bin ich Herrn Professor Dr. E. SAUR und Fräulein G. THEIS sehr zu Dank verpflichtet.

² PAYNE, E. C., E. L. MAGER u. E. F. LOWRY: P. A. 563055 (1950).

³ SCHWAGER, E. A., u. A. FISCHER: Z. Physik **149**, 345 (1957).

⁴ ZALM, P., G. DIEMER u. H. A. KLASSENS: Phil. Res. Rep. **9**, 81 (1954).

⁵ SCHWAGER, E. A., u. A. FISCHER: Z. Physik **149**, 347 (1957).

⁶ ADDAMIANO, A., and M. AVEN: J. Appl. Phys. **31**, 36 (1960).

1100° C geglühtes ZnS einen von den Abkühlbedingungen abhängigen Anteil von hexagonalem ZnS zeigt. Nach AVEN, PARODI⁷ wird die Bildung von kubischem ZnS durch die Anwesenheit von Cu oder Ag begünstigt. Möglicherweise hängt die Kristallisation von ZnS aus der Schmelze in kubischer Form mit der Anwesenheit gewisser Verunreinigungen zusammen.

Andere Verhältnisse liegen bei den ZnS/ZnO-Schmelzlingen vor. Hier tritt die hexagonale Struktur mit der Gitterkonstanten und dem c/a -Verhältnis des ZnS auf ($a = 3,84 \text{ \AA}$, $c/a = 1,63$). Das heißt, daß das ZnO durch den Schmelzprozeß in das ZnS-Gitter eingelagert wird, wobei das ZnS in der hexagonalen Modifikation erstarrt. Vergleichsweise zeigt eine bei 1100° C geglühte Probe gleicher Zusammensetzung die getrennten Bestandteile von ZnS (cub. und hex.) und ZnO (hex.).

Dieser kristallographische Befund weist darauf hin, daß für die EL an den ZnS/ZnO-Schmelzlingen nicht ZnS-ZnO-Übergänge wesentlich sind, sondern tatsächlich Kristallit- und Korngrenzen und Versetzungen und die an diesen Gitterbaufehlern erfolgten Abscheidungen (CuS, PbS).

III. Anordnung

Die Experimente wurden in einer Apparatur durchgeführt, die es gestattet, die Leuchtstoffprobe auf der Unterseite eines Heiz- und Kühlgefäßes in einer leucht-kondensatorähnlichen Anordnung im Vakuum zu beheizen oder zu kühlen, an die Probe beliebige Spannungen anzulegen, mit UV oder wahlweise Röntgenstrahlen anzuregen und mit UR einzustrahlen. Die Beobachtung erfolgte mit einem PSEV und Spiegelgalvanometer bzw. Oszillographen. Bei längerer Versuchsdauer wurde die Intensität der UV-Lampe durch einen zweiten PSEV kontrolliert. Zur spektralen Untersuchung der Lumineszenz wurde zwischen PSEV und Apparatur ein Monochromator eingebaut.

Zur Kontaktierung der Proben wurde entweder leitfähiges Glas⁸ ohne Zwischenmedium oder mit einer Glimmerzwischenlage an die planpolierten Flächen der Schmelzlinge angepreßt, oder es wurde auf die Schmelzprobe direkt eine leitfähige Schicht (SnO₂) aufgebracht⁹. Die mit dieser Halbleiterschicht kontaktierten Proben können wegen der sich bildenden ZnO-Zwischenschicht nur zur Untersuchung von Volumeneffekten verwendet werden.

IV. Ergebnisse

1. Photolumineszenz (PL)

a) *Emissionsbanden.* Der Schmelzprozeß ändert nicht die Lage der PL-Emissionsbanden, sondern nur die relative Höhe der einzelnen Banden zueinander. Sowohl bei pulverförmigen Vergleichsproben, die unter normalen Bedingungen (1000 bis 1100° C) geglüht wurden, als auch bei den Schmelzproben treten breite Emissionsbanden auf, die sich aus drei Einzelbanden bei 4700, 5300 und 5800 Å zusammensetzen lassen. Bei der Probe P 2 ist jedoch die blaue Bande wegen der geringen Zahl der Zn-Fehlstellen fast verschwunden. In diesem Fall kann das Verhalten

⁷ AVEN, M., and J. A. PARODI: J. Phys. Chem. Solids **13**, 56 (1960).

⁸ FISCHER, A.: Z. Naturforsch. **9a**, 508 (1954).

⁹ GERSTNER, H., u. E. A. SCHWAGER: Unveröffentlicht. — ALEXANDER, E., and J. T. STEINBERGER: J. Sci. Instrum. **33**, 320 (1956).

der orangen Emissionsbande gut beobachtet werden. Es zeigt sich bei tiefer Temperatur eine Rotverschiebung entgegen dem aus dem üblichen Bändermodell für Mehrbandenphosphore zu erwartenden Verhalten,

Tabelle 1. Zuordnung der Emissionsbanden 4700, 5300 und 5800 Å zu den möglichen Lumineszenz-Zentren

Emission	Mögliche Zentren			
4700 Å	ZnS/S ³	ZnS/Cu (blaue Bande)		
5300 Å	ZnS/Zn	ZnS/Cu (grüne Bande)	ZnS/Pb	ZnO/Zn
5800 Å			ZnS/Pb(S)	ZnO/Cd(0)

wie es für die blaue und grüne Emissionsbande gefunden wird. Die Rotverschiebung tritt bei ZnS/Pb(S)⁵, ZnS/Mn(S) und der gelben Bande des ZnO [vermutlich ZnO/Cd(0)] auf. Aus diesem gleichartigen Verhalten bei tiefer Temperatur und den ähnlichen Präparationsbedingungen [bei ZnS/Pb(S) und ZnO/Cd(0)] muß das Anion im Überschuß

Tabelle 2. Lage von Emissionsbanden von ZnS-Leuchtstoffen aus der Literatur

Leuchtstoff	Wurtzit (hex.) (λ_{\max} Å)		Blende (cub.) (λ_{\max} Å)	
ZnS/Pb	4500 ¹⁰	4900 ¹¹	5800 ¹¹	
	4500 ¹²	5000 ¹²	5850 ¹²	
			6100 ¹⁰	
ZnS/Cl	4500 ¹³			4630 ¹³
ZnS/Br	4520 ¹⁴			4575 ¹³
ZnS/J	4450 ¹⁵			4700 ¹⁶
ZnS/Al	4600 ¹⁴			
ZnS/Cu, Cl	4450 ^{13,17}	5230 ¹³	4580 ¹²	5370 ¹³
		5160 ^{13,16,17}		5300 ¹³
		5140 ¹⁸		5280 ¹⁶
ZnS/Cu, Al	4450 ¹⁷	5100 ¹⁷		
ZnS/ZnO	4450 ¹⁴			
ZnS/ZnO, Cu		5280 ¹⁸		
ZnS/ZnO, Cl	4500 ¹⁸			
ZnS/ZnO, Cu, Cl		5200 ¹⁸		

vorhanden sein, um die orange Emissionsbande herauszupräparieren] kann auf eine gewisse Verwandtschaft mit dem „Manganzentrum“ in

¹⁰ SMIT, N. W., and F. A. KRÖGER: J. Opt. Soc. Amer. **39**, 661 (1949).

¹¹ FONDA, G. R.: J. Opt. Soc. Amer. **36**, 382 (1946).

¹² LENARD, P.: Handbuch der Physik. Leipzig 1928.

¹³ KRÖGER, F. A., and J. E. HELLINGMAN: J. Electrochem. Soc. **93**, 156 (1948).

¹⁴ HAHN, D.: Ergebn. exakt. Naturw. **31**, 1 (1959).

¹⁵ KEAG, A. H. Mc and F. G. STEWARD: J. Electrochem. Soc. **104**, 41 (1957).

¹⁶ LEVERENZ, H. W.: Intr. to Lum. of Solids. New York: J. Wiley & Sons 1950.

¹⁷ KRÖGER, F. A., u. J. DIKHOFF: Physica, Haag **16**, 297 (1950).

¹⁸ KRÖGER, F. A., and J. DIKHOFF: J. Electrochem. Soc. **99**, 144 (1952).

ZnS/Mn(S) geschlossen werden, bei dem die Elektronenübergänge innerhalb des Mn-Ions erfolgen. Dieser Zusammenhang bedarf weiterer Untersuchungen.

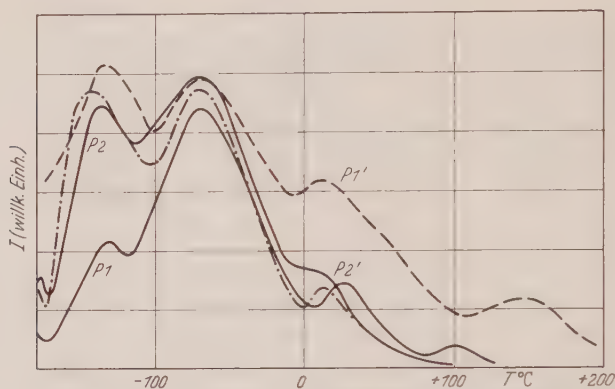


Fig. 1. Glowkurven (P1, P2) und Glowkurven unter Feldwirkung (P1', P2') für die Proben P1 und P2

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung und der von einfacheren Systemen her bekannten Lumineszenzerscheinungen lassen sich die drei Einzelbanden den in Tabelle 1 genannten „Lumineszenzzentren“ zuordnen. Es können also für jede Bande mehrere Zentren verantwortlich sein, d.h. jede Bande kann nochmals aus mehreren

Tabelle 3. Glowmaxima in ZnS/ZnO, Cu-Leuchtstoffen

Temperatur des Maximums C°				Literatur
-125	-37	+47		19
-137	-45	+50		20
-135	-50	+35		21
-130	-68	+25	(+100)	unsere Messung (P1)
-135	-70	+20		unsere Messung (P2)
-140	-75	+15	(+150)	unsere Messung (P1) unter Feldwirkung
-150	-60	+15		unsere Messung (P2) unter Feldwirkung

benachbarten Emissionsbanden bestehen. Daraus erklären sich wohl auch die Abweichungen der in der Literatur für angeblich gleiche Emissionsbanden wiedergegebenen Werte. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 einige solche Werte zusammengestellt.

b) *Thermolumineszenz.* Die Schmelzproben P1 und P2 zeigen das Haftstellenspektrum der ZnS/ZnO, Cu-Leuchtstoffe (Fig. 1 und Tabelle 3).

¹⁹ HOOGENSTRAATEN, W.: Phil. Res. Rep. **13**, 57 (1958).

²⁰ GARLICK, G. F. J.: Zit. in ¹⁹.

²¹ REICHARD, W., u. G. TAPPE: Z. Naturforsch. **13a**, 57 (1958).

Die Abweichungen in der Lage der Maxima dürften größtenteils auf verschiedene Meßtechnik zurückzuführen sein. Es zeigt sich also, daß der Schmelzprozeß nicht die energetische Lage der Haftstellen, sondern nur deren Anzahl ändert.

c) *Temperaturabhängigkeit.* Die Temperaturabhängigkeit der PL für die beiden hier untersuchten Schmelzproben ist in Fig. 2 wiedergegeben. Dieses Verhalten ist aus der Literatur bekannt: Oberhalb einer gewissen Temperatur T_B ("temperature break point") nimmt die Lumineszenz ab. T_B liegt für die Probe P1 bei etwa 60°C , für die

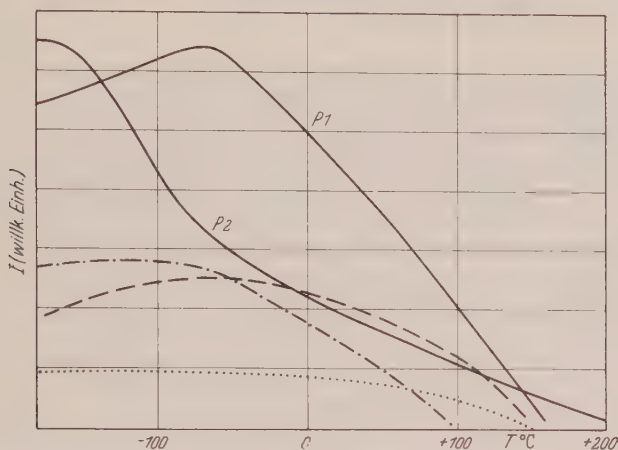


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Intensität von Probe P1 und P2. Für die Probe P1 ist die spektrale Abhängigkeit wiedergegeben. - - - - - blaue Emissionsbande; --- grüne Emissionsbande; rote Emissionsbande

Probe P2 bei -180°C . Auch nach tiefer Temperatur kann die Lumineszenz bei Anregung in den langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption infolge der Sättigung der Störstellen abnehmen²². Wenn die Abnahme der Lumineszenz bei tiefer Temperatur durch die höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Haftstellen und bei höherer Temperatur durch die Verstopfung der Aktivatorterme (höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in diesen Termen) bestimmt wird, dann hängt die Lage des Maximums der Photolumineszenz vom Verhältnis der Abstände der Haftstellen vom L -Band und der Aktivatorterme vom V -Band ab. Wenn diese Abstände etwa gleich sind, muß das Maximum in der Nähe der Temperatur liegen, bei der auch das Glowmaximum für den betreffenden Leuchtstoff liegt. Für größeren Abstand der

²² BARBIAN, E., H. HERMANN, G. HOFMANN, M. KÖNIGER, K. LUCHNER, M. SCHÖN und F. SCHÜRMEYER: Phys. Verh. **11**, 51 (1960).

Aktivatorterme vom Valenzband verschiebt es sich zu höherer Temperatur. Da die Photolumineszenz (PL) für die Probe P2 schon von -180°C an zu höheren Temperaturen abfällt, könnte man das Maximum der PL bei dieser Temperatur annehmen. Dafür wären dann flache Haftstellen ($0,18\text{ eV}$ unter dem L -Band) anzunehmen. Diese Annahme wird durch EL-Messungen gestützt. Daß aber für die Probe P2 die Glowmaxima zwischen -135 und $+20^{\circ}\text{C}$ sich nur noch durch eine Verzögerung der Temperaturlöschung bemerkbar machen, muß man dann wohl der hohen Dichte der flachen Haftstellen zuschreiben. Die in Fig. 2 wiedergegebene Abhängigkeit setzt sich natürlich aus der Temperaturabhängigkeit der drei Emissionsbanden zusammen. Ihr Verlauf ist für P1 ungefähr angegeben.

d) Einwirkung elektrischer Felder. Bis zu Spannungen von 1000 Volt pro mm Schichtdicke zeigt sich bei hoher UV-Anregungsdichte kein *Einfluß elektrischer Felder auf die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz*. Es ergibt sich der in Fig. 2 schon wiedergegebene Verlauf mit etwas größerer Intensität. Dieser geringe Einfluß elektrischer Felder auf die Photolumineszenz ist nach früheren Arbeiten²³ nicht verwunderlich: Leuchtstoffe mit hoher Feldtilgung oder Feldverstärkung zeigen im allgemeinen keine, oder nur schwache EL, während EL-Leuchtstoffe meist nur Überlagerung von EL und Photolumineszenz zeigen. Bei hoher UV-Anregungsdichte verschwindet die EL gegenüber der Photolumineszenz. Eine Erklärung dieser Erscheinungen steht anscheinend noch aus.

Auch bei Aufnahme der *Glowkurve unter gleichzeitiger Feldwirkung* erfolgt im wesentlichen nur eine Anhebung einzelner Maxima (Fig. 1). Bemerkenswert ist das Auftreten eines „neuen“ Maximums bei $+150^{\circ}\text{C}$ bei Probe P1. Es dürfte sich aber ebenfalls nur um die Verstärkung des in der normalen Glowkurve schon angedeuteten Maximums handeln, das dort infolge der Temperaturlöschung nur schwach und nach tieferer Temperatur verschoben erscheint. Die Deutung dieser Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit denen der EL im nächsten Abschnitt.

2. Elektrolumineszenz

a) Emissionsbanden und experimentelle Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit. Sowohl die Schmelzproben (P1 und P2), als auch die aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei 1100°C hergestellten Pulverleuchtstoffe zeigen die gleichen EL-Emissionsbanden, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Photolumineszenz-Emissionsbanden dieser Proben zusammenfallen (Abschnitt 1).

²³ SCHWAGER, E. A.: Unveröffentlicht und Diplomarbeit Gießen 1957.

Nach MATTLER²⁴ kann man entsprechend dem Temperaturverhalten der EL zwei Leuchtstoffgruppen unterscheiden (Tabelle 4). Nach ihrer chemischen Beschaffenheit gehören die Leuchtstoffproben P1 und P2

Tabelle 4. Einteilung der EL-Leuchtstoffe nach ²⁴

ZnS/Cu (grün und blau)	}	Die Emission nimmt mit steigender Temperatur zu und sinkt nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab
ZnS/Ag		
ZnS/Cu, Pb		
ZnS/Mn	}	Die Emission nimmt (von -155°C bis $+155^{\circ}\text{C}$) konstant ab
ZnS/Pb		
ZnS/Cu, Mn		
ZnS/ZnO (Cu)		
ZnS/ZnSe/ZnO/Cu		

zu beiden Leuchtstoffgruppen der Tabelle 4. Das zeigt sich auch in dem komplexen Verhalten (Fig. 3): Die EL der Probe P1 durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum bei etwa -100°C , steigt über einige kleinere Maxima an und fällt erst oberhalb 150°C (einer Temperatur, bei der die PL bereits gelöscht ist) wieder ab. Den gleichen

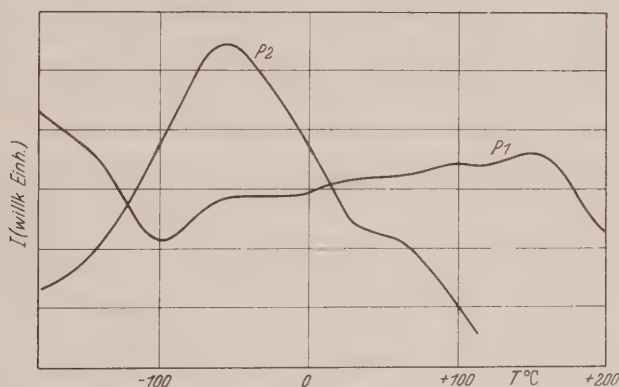


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Elektrolumineszenz-Intensität von Probe P1 und P2

prinzipiellen Verlauf zeigt auch Probe P2, wenn man ein Minimum der EL in der Nähe von -180°C annimmt (Fig. 3). In beiden Fällen liegt dann das Maximum der PL etwa beim Minimum der EL, oder im Vergleich mit der Thermolumineszenz: Das Minimum der EL liegt bei der Temperatur der Glowmaxima, die nach dem im Abschnitt IV 1. gesagten für das Maximum der PL verantwortlich gemacht wurden.

b) *Deutung der Temperaturabhängigkeit.* Die Anhebung der Glowmaxima unter der Wirkung des elektrischen Feldes und das Auftreten von EL oberhalb 150°C , wo bei der PL bereits Temperaturlöschung eintritt, lassen sich mit der üblichen Vor-

²⁴ MATTLER, J.: C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 1616 (1954). — J. Phys. Radium **17**, 42 (1956).

stellung über das Zustandekommen der EL deuten: Infolge der thermischen Entleerung der (Oberflächen-)Haftstellen bilden sich Erschöpfungsrandschichten (exhaustion layer), in denen die („innere“) Feldstärke stark erhöht wird. Dadurch können in vermehrtem Maße Elektronen in das L-Band injiziert werden. Durch die erhöhte Elektronendichte im L-Band wird die Rekombination mit noch nicht thermisch verstopften Aktivatortermen bis zur endgültigen Temperaturlöschung ermöglicht. Ähnlich wie bei HAAKE²⁵ wird an diesen Proben keine „Elektrothermolumineszenz“ (Maxima der EL bei derselben Temperatur wie die Glowmaxima²⁶) gefunden. Zur qualitativen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der EL muß das Reaktionsgleichgewicht zwischen Elektroneneinfang in Haftstellen und Befreiung innerhalb einer Halbperiode τ des elektrischen Feldes betrachtet werden, wie es JOHNSON, PIPER und WILLIAMS^{27,28} durchgeführt haben. Diese Autoren leiten folgende Beziehung für die Intensität der EL ab:

$$I = I_0 \exp(-\beta e^{-\tau k'}) + I'_0 \exp(-\tau k')$$

worin I_0 , I'_0 , β Konstante und $k' = s \exp(-e/kT)$ die Wahrscheinlichkeit für die thermische Haftstellenentleerung sind. Der erste Term beschreibt die Zunahme der EL durch die Erhöhung der inneren Feldstärke in den Erschöpfungsrandschichten infolge der thermischen Entleerung der Haftstellen und wächst von I_0/e^β nach I_0 an. Der zweite Term beschreibt den Beitrag der Elektronen aus Haftstellen zur Elektrolumineszenz, die durch das elektrische Feld ionisiert werden können und fällt von I'_0 nach 0 ab. Der Kurvenverlauf läßt sich durch passende Wahl der Konstanten (wesentlich ist das Verhältnis I'_0/I_0) beschreiben. Die quantitative Beschreibung der Versuchsergebnisse ist aber wegen des komplizierten Haftstellenspektrums sehr schwierig. Die Temperaturlöschung durch thermische Verstopfung der Aktivatorterme wird in dieser Formel nicht berücksichtigt.

c) *Anregungsschwelle der EL bei ZnS/ZnO-Schmelzlingen und ZnS-Kristallen.* Nach der Theorie von FRANZ^{29,30} für die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen aus dem V-Band und aus Haftstellen in das Leitungsband unter der Wirkung eines elektrischen Feldes ergibt sich für ZnS, daß Feldionisation bei Feldstärken von 10^6 V/cm aus flachen Haftstellen, aber nicht aus dem Valenzband erfolgen kann. Feldstärken von 10^6 V/cm können in den besonders präparierten Rand- und Sperrschichten der EL-Leuchtstoffe durch örtliche Feldstärkeüberhöhung (Spitzenwirkung) und in den Erschöpfungsrandschichten zustande kommen. Bei vollständiger Entleerung der Haftstellen sollte dann aber keine Elektrolumineszenz mehr auftreten. Zumindest sollte eine Anregungsschwelle für die EL gefunden werden. Dies ist jedoch im Rahmen unserer Meßgenauigkeit an den ZnS/ZnO-Schmelzlingen

²⁵ HAAKE, C.H.: Phys. Rev. **98**, 1544 (1955).

²⁶ GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.E. GÜMLICH: Z. Physik **136**, 623 (1954).

²⁷ JOHNSON, P.D., W.W. PIPER and F.E. WILLIAMS: J. Elektrochem. Soc. **103**, 221 (1956).

²⁸ PIPER, W.W., and F.E. WILLIAMS: Solid State Phys. **6**, 95 (1958).

²⁹ FRANZ, W.: Ergebn. exakt. Naturw. **27**, 1 (1953).

³⁰ FRANZ, W.: Halbleiterprobleme III, S. 1 (Hrsg. W. SCHOTTKY). Braunschweig F. Vieweg & Sohn 1956.

nicht der Fall. Bei logarithmischer Darstellung der Intensitätswerte gegen $1/V$ ergeben sich Kurven, deren Verlauf Fig. 4a zeigt. Ähnliche Kurven wurden auch von DESTRIAU, DOMERGUE³¹ an Pulverleuchtstoffen gefunden. Es kann bei den kleinsten noch meßbaren Intensitätswerten kein Schwellenwert für die Anregungsspannung der EL festgestellt werden, auch dann, wenn die ZnS-Schmelzproben von der spannungsführenden Elektrode durch eine Glimmerfolie isoliert sind.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß unter Umständen bei niedrigen Feldstärken die *p*n-Lumineszenz³² nicht vernachlässigt werden

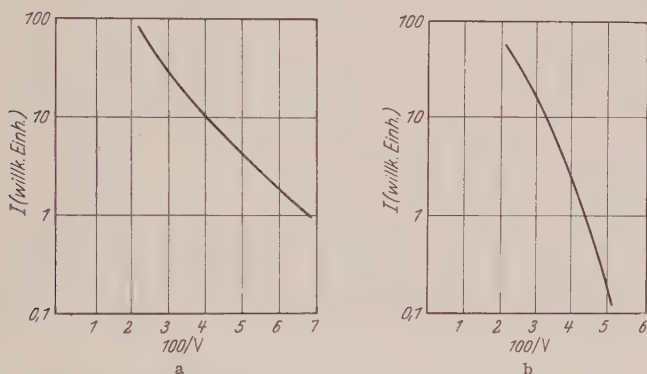


Fig. 4a u. b. Abhängigkeit der Elektrolumineszenz-Intensität von der Spannung bei ZnS/ZnO-Schmelzlingen (a) und bei ZnS-Einkristallen (b). — Die äußeren Feldstärken (V in Volt/mm) und die Intensitätswerte lassen sich bei der Verschiedenheit der beiden Proben nicht vergleichen

kann und daß Elektroneninjektion bis zu einem gewissen Grad auch aus den mikrokristallinen Randschichten erfolgen kann. Diese Frage bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Bei vergleichenden Versuchen an *ZnS-Einkristallen* (aus der Schmelze vgl. Abschnitt I) wurden Kurven gefunden, die nach Fig. 4b, wie bei den von PIPER und WILLIAMS³³ untersuchten Einkristallen, auf eine Anregungsschwelle schließen lassen.

d) Temperaturabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der EL bei Anregung durch Wechselfelder. Die Form und Phasenlage des zeitlichen Verlaufs der EL-Intensität bei Anregung mit Wechselfeldspannung („Leuchtwellen“) ist einer der wichtigsten Zugänge zur Elektrolumineszenz und wurde

³¹ DESTRIAU, G., L. DOMERGUE in SCHÖN, WELKER: Halbleiter und Phosphore. New York: Intersc. Publ.; Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1958.

³² LEHOVEC, K., C. A. ACCARDO and E. JAMGOCHIAN: Phys. Rev. **83**, 603 (1951); **89**, 20 (1953).

³³ PIPER, W. W., and F. E. WILLIAMS: Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 39 (1955)

schon eingehend untersucht (z.B. ³⁴⁻³⁵). — An den ZnS/ZnO-Schmelzlingen treten die in der Literatur an Pulverleuchtstoffen berichteten Erscheinungen auf, so daß auf die Wiedergabe der Meßergebnisse hier verzichtet werden darf. Es macht sich auch bei den Schmelzproben die Entleerung der Haftstellen bei optimaler Temperatur im Auftreten sog. „Nebenmaxima“ stark bemerkbar.

Bei höheren Temperaturen treten Unsymmetrien in den „Leuchtwellen“, wohl infolge erhöhter Elektroneninjektion aus der Kathode, auf. Auch dieses Verhalten ist aus der Literatur bekannt. Unsymmetrie wird auch durch einseitige UR-Einstrahlung bewirkt, weil das UR-Licht in den mit Elektronen besetzten Haftstellen stark absorbiert wird. Durch die Befreiung von Elektronen aus Haftstellen vergrößert die UR-Einstrahlung, wie die Temperaturerhöhung, die Nebenmaxima. Sobald alle Haftstellen thermisch geleert sind, ist kein weiterer UR-Einfluß bemerkbar. Außerdem nimmt mit höherer Temperatur die UR-Absorption infolge der Entleerung der Haftstellen ab.

Bemerkenswert ist eine mehrere Sekunden lange Nachwirkung des UR. Dies muß wohl durch Diffusion von Elektronen in vom UR-Licht nicht erreichte Bezirke des Schmelzlings erklärt werden. Diese Elektronen können erst in den Nulldurchgängen des elektrischen Feldes zu ihren „Zentren“ zurückkehren.

Zusammenfassung

In einem Hochdruck-Hochtemperatur-Ofen wurden bei 1900° C polykristalline ZnS/ZnO-Schmelzlinge hergestellt. Mit diesen Schmelzproben können die üblichen Leuchtcondensator-Anordnungen für Elektrolumineszenz-Untersuchungen nachgebildet werden. Der Hauptvorteil dieser Proben ist das Fehlen jeglichen Zwischenmediums. Für die Photolumineszenz- und Elektrolumineszenz-Eigenschaften zweier solcher Schmelzproben wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Durch den Schmelzprozeß tritt keine Änderung in der spektralen Lage der Photolumineszenz- und Elektrolumineszenz-Emissionsbanden ein, verglichen mit Pulverleuchtstoffen gleicher Zusammensetzung, die bei 1100° C geglüht wurden. Auch die Lage der „Glowmaxima“ ändert sich durch den Schmelzprozeß nicht; dagegen wird die Höhe der Maxima, das bedeutet die Zahl der Haftstellen, wesentlich vergrößert.

2. Die Elektrolumineszenz zeigt noch ein Maximum bei einer Temperatur, bei der die Photolumineszenz durch Temperaturlöschung bereits

³⁴ MATOSI, F.: EL und EPL, Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1957.

³⁵ HAHN, D., u. F.W. SEEMANN: Z. Naturforsch. **10a**, 586 (1955).

³⁶ THORNTON, W.A.: Phys. Rev. **102**, 38 (1956).

³⁷ KAWASHIMA, S.: Festkörperkongr. Expo. Brüssel 1958, Res. Comm. S. 37.

³⁸ FRANKL, D.R.: Phys. Rev. **111**, 1546 (1958).

verschwindet. Dies ist durch Erhöhung der Feldstärke in Verarmungsrandschichten zu verstehen. Auf diese Weise können auch „Glow-maxima“, die von tiefliegenden Haftstellen herrühren, noch gefunden werden.

3. Es wurde kein Schwellenwert der für die Elektrolumineszenz erforderlichen Feldstärke gefunden. Dieses Verhalten ist aus der Literatur für Pulverleuchtstoffe bekannt.

4. Der zeitliche Verlauf der Elektrolumineszenz-Intensität bei Anregung durch Wechselfelder („Leuchtwellen“) unterscheidet sich in seinen prinzipiellen Eigenschaften nicht von dem der üblichen Pulverleuchtstoffe.

5. UR-Einstrahlung beeinflußt den zeitlichen Verlauf der Elektrolumineszenz-Intensität bei Anregung durch Wechselfelder an den hier untersuchten Proben ähnlich wie Temperaturerhöhung (Auftreten von Nebenmaxima). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Rekombination der durch UR-Licht aus Haftstellen angehobenen Elektronen unter Umständen erst beim Nulldurchgang des elektrischen Feldes, oder mit der nächsten entgegengesetzten Halbwelle möglich ist. Die hohe UR-Nachwirkung muß durch Diffusionseffekte erklärt werden.

Herrn Professor Dr. W. HANLE bin ich für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet, Herrn Professor Dr. A. SCHMILLEN für wertvolle Diskussionsbeiträge, Herrn Dipl.-Phys. H. GERSTNER für die Überlassung von Schmelzproben und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen

Elektronenausbeute bei Lithium-Ionenbeschuß von Bildwandlerflächen

Von

H. SEILER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Februar 1961)

The electron yield in the case of bombardment of a V2A type stainless steel plate by Li^+ ions with energies between 20 and 80 keV was measured. The yield is increasing from 2.5 electrons per ion for 20 keV to 4 for 70 keV. The electron yield in case of transmission by Li^+ ions (number of electrons emitted on the back side of the foil per incident ion) of thin carbon foils with a layer of evaporated silver was measured. For this purpose the electrons emitted on the foil back side are accelerated in an immersion objective lens, and the resulting crossover of the beam is focussed into a Faraday cage by a projector lens. The electron yield depends on the ion energy and the foil thickness. Its value lies between 1 for a 1050 AU thick silver foil and 40 keV and 4 for a 380 AU thick silver foil and 80 keV. The range of Li^+ ions in silver can be estimated by extrapolation of the yield curves. It is increasing from 600 AU for 10 keV to 2300 AU for 80 keV. The electron yield may not be characteristic for the target material since in a vacuum of 10^{-4} Torr the formation of a thin layer of polymerized hydrocarbon on the surface must be expected.

I. Einleitung

Zur Bilderzeugung in Durchstrahlungs- und Rückstrahlungs-Bildwandlern für Korpuskularstrahlen^{1,2} und Bildwandlermikroskopen³ benutzt man Elektronen, die an der Vorderseite einer massiven Metallplatte oder an der Rückseite dünner metallisierter Bildwandlerfolien bei Bestrahlung mit Ionen ausgelöst werden. Die Anzahl der pro einfallendes Teilchen ausgelösten Elektronen ist von allgemeinem physikalischem Interesse und wesentlich für die Bildhelligkeit der genannten Geräte.

Unter der Elektronenausbeute bei der Auslösung der Elektronen an einer massiven Platte soll die Anzahl der Elektronen pro einfallendes Ion verstanden werden. Unter der Elektronenausbeute in Durchstrahlung dagegen soll hier die Anzahl der Elektronen verstanden werden, die an der Unterseite der Folie pro auf die Oberseite der Folie auftreffendes Ion ausgelöst werden. Die so definierte Elektronenausbeute in Durchstrahlung hängt also nicht nur von der ursprünglichen Energie der Ionen und dem Folienmaterial ab, sondern wegen der Energieverluste und der Absorption der Ionen auch von der Foliendicke.

¹ HUBIG, W.: Optik **15**, 225 (1958).

² HUBIG, W.: Optik **15**, 538 (1958).

³ MÖLLENSTEDT, G., H. SEILER u. G. JUNGER: Z. Physik **150**, 16 (1958).

II. Apparatur und Meßmethode

Als ionenemittierende Substanz dient die von G. COUCHET⁴ angegebene Mischung $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$. Das im Vakuum zusammen-geschmolzene Gemisch wurde, wie von W. HUBIG¹ angegeben, in die Schlinge eines Wolframfadens von 0,15 mm Dicke eingeschmolzen. Diese Perle wird durch einen Strom von etwa 3 A geheizt und ergibt dann über mehrere Stunden einen Lithium-Ionenstrom von 10–20 μA . Zur Strahlerzeugung wurde das zuerst von W. ROGOWSKI und W. GRÖSSER⁵ entwickelte und von M. BRICKA und H. BRUCK⁶ verbesserte Elektrodensystem verwendet. Dabei wurden die von M. GAUZIT⁷ angegebenen Abmessungen benutzt. Die Steuerspannung wird durch einen veränderlichen Vorwiderstand erzeugt. Das Strahlerzeugungssystem gibt ein scharfbegrenztes Bündel von etwa 0,03 cm im Durchmesser im Abstand von 20 cm hinter der Quelle und eine Ionenstromdichte von mehr als 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Um die Elektronenausbeute in Reflexion und Transmission zu bestimmen, wurde ein Faradaykäfig gebaut, der es erlaubt, geladene Teilchen und — über die ausgelösten Elektronen — auch neutrale Teilchen zu registrieren (s. Fig. 1). Da angenommen wurde, daß die durch Ionen ausgelösten Elektronen wie die Sekundärelektronen bevorzugt normal zur Oberfläche austreten⁸, wurde das Aufprallblech, auf das der Teilchenstrahl im Faradaykäfig trifft, unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Strahlachse angebracht. Die Zahl der Elektronen, die durch die Bohrung den Faradaykäfig verlassen kann, wird auf diese Weise klein gehalten. Durch Anlegen einer Gegenspannung von 50 Volt zwischen innerem Käfig mit Aufprallblech und äußerem Schutzkäfig wird das Austreten von Elektronen aus dem inneren Käfig verhindert. Erdet man das Aufprallblech und legt an den inneren Käfig eine positive Spannung von 50 bis 100 Volt an, so mißt man mit dem inneren Käfig die am Aufprallblech ausgelösten Elektronen. Steht das Aufprallblech mit dem inneren Käfig in Verbindung, so mißt man die Anzahl der geladenen

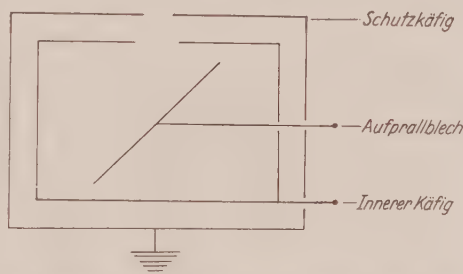


Fig. 1. Faraday-Käfig zur Messung geladener Teilchen. Die neutralen Teilchen werden mittels der ausgelösten Elektronen gemessen

⁴ COUCHET, G.: Ann. de Phys., Ser. XII 9, 731 (1954).

⁵ ROGOWSKI, W., u. W. GRÖSSER: Arch. Elektrotechn. 15, 377 (1925).

⁶ BRICKA, M., et H. BRUCK: Ann. Radioélectr. 3, 339 (1948).

⁷ GAUZIT, M.: Ann. de Phys., Ser. XII 9, 683 (1954).

⁸ JONKER, J. L. H.: Philips Res. Rep. 12, 249 (1957).

Teilchen im Strahl. Als Meßinstrument wird ein Röhrenvoltmeter mit einem Innenwiderstand von 1–100 M Ω je nach Meßbereich benutzt.

Die Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung. Für die Messung der Elektronenausbeute an der massiven Platte (d.h. in diesem Fall dem Aufprallblech) wird nur der obere Faradaykäfig benutzt. Man mißt abwechselnd den Strom der positiven Ionen und die Anzahl der am Aufprallblech ausgelösten Elektronen.

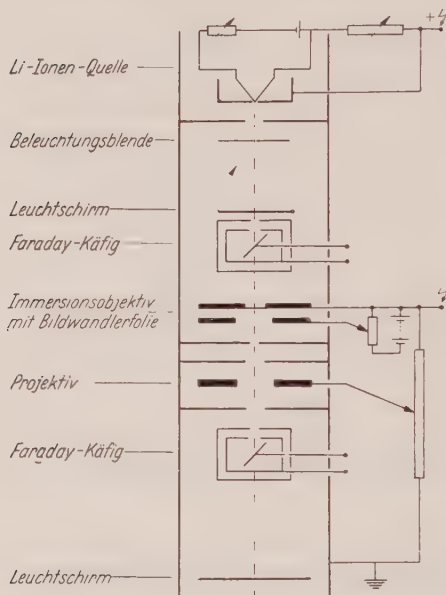


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Elektronenausbeute von Lithium-Ionen in Reflexion und Transmission

Bei der Messung der Elektronenausbeute in Transmission wird mit dem oberen Faradaykäfig der auf die Folie auftreffende Ionenstrom gemessen. Die an der Unterseite der Folie ausgelösten Elektronen werden in einem Immersionsobjektiv beschleunigt. Der von diesem erzeugte engste Bündelquerschnitt wird mit einer Projektivlinse in den unteren Faradaykäfig abgebildet. Beide Faradaykäfige können aus dem Strahlengang herausgezogen werden. Bei ausgeschalteter Projektivlinse kann man auf dem Leuchtschirm bei 100facher Vergrößerung durch das Im-

mersionsobjektiv die Folie auf Lochfreiheit untersuchen und kontrollieren, ob der Bündeldurchmesser kleiner als der der Bildwandlerfolie ist.

Die Messungen werden praktisch nicht durch Neutralteilchen im Ionenstrahl gestört. Lenkt man nämlich mit einem Ablenkkondensator über dem oberen Faradaykäfig die geladenen Teilchen ab, so geht die Zahl der gemessenen Elektronen auf weniger als 1% zurück. Die Zahl der Neutralteilchen in dem Lithiumionenstrahl beträgt also bei einem Vakuum von etwa 10^{-1} Torr in einer Entfernung von 20 cm hinter der Quelle weniger als 1%. Dieser Befund ist nicht im Widerspruch zu den Beobachtungen des „neutralen Fleckes“ in Ionenmikroskopen^{1, 2, 7, 9-12}, da dort die Ionen in den Linsen stark verlangsamt werden und daher die Wechselwirkung mit dem Restgas viel stärker ist.

⁹ BOERSCH, H.: *Naturwissenschaften* **30**, 111 (1942).

¹⁰ BOERSCH, H.: *Experientia*, Basel **3**, 12 (1947).

¹¹ CHANSON, P., et C. MAGNAN: *C. R. Acad. Sci., Paris* **223**, 1436 (1951).

¹² CHANSON, P., et C. MAGNAN: *C. R. Acad. Sci., Paris* **238**, 1797 (1954).

III. Elektronenausbeute an einer V2A-Platte bei einem Einschußwinkel von 45°

Die Fig. 3 zeigt die Elektronenausbeute von Lithium-Ionen von 20–70 keV an einer V2A-Platte. Allerdings muß bei dem Vakuum von 10^{-4} Torr und den verwendeten Stromdichten damit gerechnet werden, daß auf der Platte Polymerisate aufgewachsen sind.

Um zu kontrollieren, ob die Messungen durch Ionen gestört werden, die an dem Aufprallblech reflektiert werden, wurde das Aufprallblech im Faradaykäfig geerdet und an den inneren Käfig eine negative Spannung von 50 Volt angelegt. Aus dem Strom am inneren Käfig wird die Zahl der reflektierten Ionen abgeschätzt. Es ergeben sich Reflexionsfaktoren — d.h. Anzahl der reflektierten Ionen pro einfallendes Ion — von höchstens 0,08 bei 20 kV bis 0,04 bei 60 kV. Die gemessenen Werte der Elektronenausbeute liegen daher höchstens um 3 % bei 20 kV und um 1 % bei 60 kV zu niedrig. Dies liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 5\%$.

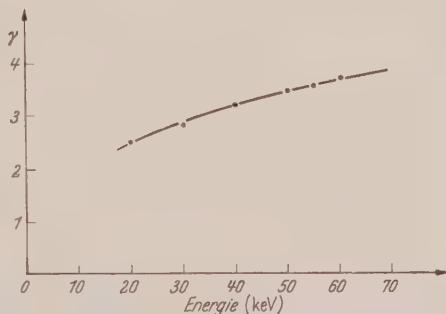


Fig. 3. Elektronenausbeute von Lithium-Ionen in Reflexion an einer V2A-Platte. Einschußwinkel etwa 45°

IV. Elektronenausbeute in Durchstrahlung

Es wurde die Elektronenausbeute an Kohlenstoff-Folien nach D. E. BRADLEY¹³ sowie an mit Silber bedampften Kohlenstoff-Folien gemessen. Die Schichtdicken wurden mit einem Mehrfach-Interferenzmikroskop nach S. TOLANSKY¹⁴ vermessen. Die Ausbeutemessungen erfolgten kurz hintereinander bei möglichst geringer Ionenstromdichte. Daher ließ sich ein Anwachsen der Schichtdicke durch die aufwachsende Polymerisat-schicht im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellen. Die Fig. 4 zeigt das Ergebnis der Ausbeutemessungen in Transmission.

Die Verfälschung der Meßergebnisse durch Ionen, die durch die Folie hindurch in den Faradaykäfig gelangen, ist bei den mit Silber bedampften Folien bei 50 kV kleiner als 1%. Bei den Kohlenstoff-Folien von 250 Å kann im ungünstigsten Fall, wenn die Ionen durch die Linse ebenfalls in den Faradaykäfig fokussiert werden, bei 70 kV ein Fehler von 11 %, bei 40 kV von 4 % eintreten.

¹³ BRADLEY, D. E.: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954).

¹⁴ TOLANSKY, S.: Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films. Oxford: Clarendon Press 1948.

Vergleicht man die Elektronenausbeute in Reflexion (Fig. 3) mit derjenigen in Transmission (Fig. 4), so zeigt sich, daß die Abweichungen umso größer sind, je dicker die Folie bzw. je geringer die Energie, mit der eine Folie bestimmter Dicke durchstrahlt wird, ist. Die Ausbeute an der Kohlenstoff-Folie von 250 Å Dicke liegt bei hoher Ionenenergie sogar höher als die Ausbeute in Reflexion.

Die Elektronen-Ausbeute der Bildwandlerfolien kann durch Aufdampfen anderer Materialien gesteigert werden. Dampft man z.B. auf eine Silberfolie durch eine Blende hindurch einen Sektor Aluminium

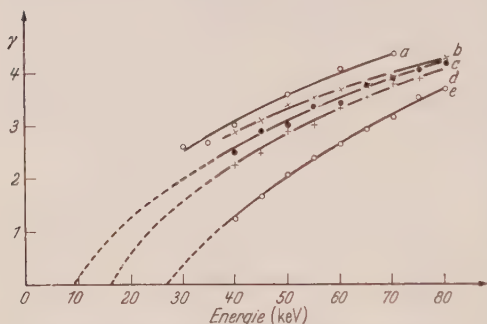


Fig. 4. Elektronenausbeute von Lithium-Ionen in Transmission an: *a* einer C-Folie von 250 Å Dicke; *b* einer mit 380 Å Ag bedampften C-Folie von 250 Å Dicke; *c* einer mit 550 Å Ag bedampften C-Folie von 250 Å Dicke; *d* einer mit 700 Å Ag bedampften C-Folie von 250 Å Dicke; *e* einer mit 1050 Å Ag bedampften C-Folie von 250 Å Dicke

oder KCl auf, welches nach E. J. STERNGLASS¹⁵ eine besonders hohe Elektronenausbeute hat, so erscheint dieses Gebiet der Bildwandlerfolie im elektronenmikroskopischen Bild heller als die Silberfolie. Nach einigen Minuten Bestrahlung ist der Sektor jedoch nicht mehr zu erkennen, nach weiteren Minuten ist er dunkler als die Bildwandlerfolie: Die hohe Elektronenenergiebigkeit des KCl bzw. des oxydierten

Aluminiums bewirkt, daß der Sektor am Anfang heller als die Bildwandlerfolie erscheint. Bei der Bestrahlung wächst über die ganze Folie eine Polymerisatschicht auf, deren Ergiebigkeit überall gleich ist. Die Helligkeit der Bildwandlerfolie ist dann nur noch durch die Schichtdicke gegeben, und diese ist in dem zusätzlich aufgedampften Aluminium- bzw. KCl-Sektor größer als die der einfachen Silberfolie. Der aufgedampfte Sektor erscheint daher nach einiger Zeit dunkler.

Trägt man die Anzahl der pro einfallendes Ion ausgelösten Elektronen nicht wie in Fig. 4 über der Energie auf, sondern über der Foliendicke, so ergibt sich die Fig. 5.

Fig. 4 und 5 geben die Möglichkeit, die maximal durchstrahlbare Bildwandlerfoliendicke abzuschätzen. Extrapoliert man in Fig. 4 die Kurven für Folien mit 1050, 700 und 550 Å Dicke, so ergeben die Schnittpunkte mit der Energieachse Grenzenenergien. Ionen der Grenzenergie können also auf der Rückseite von Folien der entsprechenden Dicke gerade keine Elektronen mehr auslösen.

¹⁵ STERNGLASS, E. J.: Rev. Sci. Instrum. **26**, 1202 (1955).

In Fig. 5 lassen sich die Kurven für 40 und 50 keV bis zum Schnittpunkt mit der Dickenachse extrapolieren. Der Schnittpunkt gibt die Reichweite der Ionen der jeweiligen Energie an, da die ausgelösten Elektronen nach E. J. STERNGLOSS und M. M. WACHTEL¹⁶ nur etwa

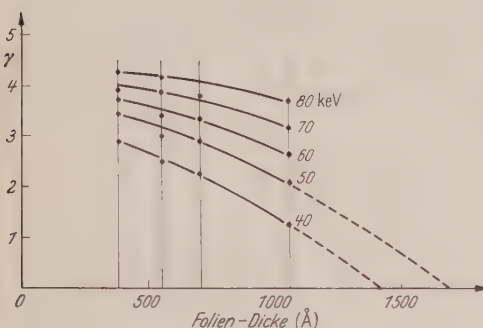


Fig. 5. Elektronenausbeute von Lithium-Ionen von 40 bis 80 keV in Abhängigkeit von der Foliendicke

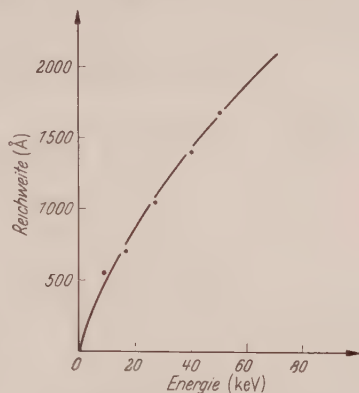


Fig. 6. Reichweite von Lithium-Ionen in Silber in Abhängigkeit von der Energie

10 Å in Metallen zurücklegen können. Trägt man die aus den beiden Figuren entnommenen Reichweiten auf, so ergibt sich die in Fig. 6 gezeigte Energie-Reichweite-Beziehung. Man sieht, daß man mit Lithium-Ionen von 80 keV Schichten von 2300 Å Silber gerade nicht mehr durchstrahlen kann.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT danke ich für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit.

Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Leihgaben.

¹⁶ STERNGLOSS, E. J., and M. M. WACHTEL: Phys. Rev. **99**, 646 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster i. Westf.

Zum Temperaturwechselversuch bei der plastischen Verformung der kubisch-flächenzentrierten Metalle*

Von

P. DERNER und E. KAPPLER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Februar 1961)

Beim Temperaturwechselversuch an vielkristallinen kubisch-flächenzentrierten Metallen werden ebenso wie an Einkristallen eine reversible und irreversible Streckgrenzenänderung (Worksofteningeffekt) beobachtet. Die erstere wurde als unabhängig von Reinheitsgrad, Korngröße (bis zum Einkristall) und Verformungsgeschwindigkeit gefunden. Der Worksofteningeffekt ist allein durch die bei der tiefen Temperatur durchgeführte Zwischenverformung bestimmt und geht mit dieser gegen einen Sättigungswert.

I. Einleitung

COTTRELL u. Mitarb.^{1,2} änderten während des Zugversuches an einkristallinen Aluminium- und Kupferproben die Temperatur und fanden dabei zwei Effekte. 1. Beim Übergang von hoher zu tieferer Temperatur vergrößert sich die Streckgrenze reversibel um einen Betrag, der der Spannung proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor hängt vom Material und den beiden Temperaturen ab, zwischen denen gewechselt wurde. 2. Bei Temperaturerhöhung fanden sie neben der reversiblen eine irreversible Streckgrenzenverkleinerung, den sog. Worksofteningeffekt. Wie der Name schon sagt, wirkt sich dieser Effekt in erster Linie bei der weiteren Verformung aus, so daß die Verfestigungskurve erst nach einer Übergangsperiode den normalen Verlauf zeigt (s. Fig. 1).

Die reversible Streckgrenzänderung AB erklärt man³ durch die Änderung des temperaturabhängigen Anteiles τ_s der kritischen Schubspannung, während der Worksofteningeffekt auf eine Änderung der Versetzungsstruktur zurückgeführt wird, die sich auf das weitreichende Spannungsfeld der Versetzungen auswirkt. Dieses kann thermisch, im Gegensatz zu den Hindernissen kurzer Reichweite, die τ_s bedingen,

* Zum Teil vorgetragen vor der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft, Pyrmont 1959.

¹ ADAMS, M. A., and A. H. COTTRELL: Phil. Mag. **46**, 1187 (1955).

² COTTRELL, A. H., and R. J. STOKES: Proc. Roy. Soc., Lond. A **233**, 17 (1956).

³ SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. VII/2. Berlin: Springer 1958.

nicht überwunden werden und liefert einen von der Temperatur unabhängigen Anteil τ_G für die kritische Schubspannung. Der Mechanismus des Worksofteningeffektes ist der folgende. Aufgespaltene Schraubenversetzungen, die vor starken Hindernissen, sog. Lommer-Cottrell-Versetzungen (L.C.V.) aufgestaut sind, können unter der Einwirkung von Spannung und Temperatur in ein Quergleitsystem überwechseln und so nach Temperaturerhöhung durch Abbau des Spannungsfeldes noch zu einer weiteren Verformung beitragen.

Die Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, wurden zunächst begonnen, um festzustellen, ob Unterschiede zwischen dem

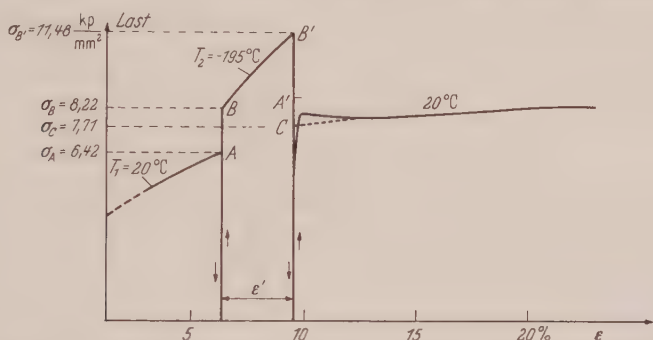


Fig. 1. Ausschnitt aus einem an Reinaluminium (99,5%) gemessenen Lastdehnungsdiagramm. Die eingetragenen Spannungswerte σ sind unter der Annahme der Volumenkonstanz berechnet

Ein- und Vielkristallverhalten bestehen; sie führten aber bald über diese Fragestellung hinaus. An anderer Stelle⁴ ist dargelegt, daß das Verfestigungsverhalten der vielkristallinen kubisch-flächenzentrierten Metalle dem der Einkristalle in den Bereichen II und III entspricht*. Es werden nur höhere Werte der Streckgrenze und ein stärkerer Anstieg im Bereich II gemessen, als wie sie dem mittleren Einkristallverhalten entsprechen. Demnach sind auch beim Temperaturwechselversuch in qualitativer Hinsicht keine großen Unterschiede zu erwarten.

II. Die Experimente

Es wurden überwiegend Proben aus technisch reinem Al (99,5%) untersucht von verschiedener Korngröße (Korndurchmesser von $\frac{2}{100}$ mm bis 5 mm). Vor Versuchsbeginn wurden sie 1 Std bei 450°C im Vakuum geglüht. Außerdem wurden auch Messungen an einigen Proben aus Reinstaluminium (99,99%) durchgeführt.

Die Versuchsführung war folgende: Die Probe wurde bei +20°C oder -195°C um einen bestimmten Betrag gedehnt, dann entlastet,

* Nach der Terminologie von SEEGER³.

⁴ DERNER, P.: Diss. Münster 1959 (demnächst an anderem Ort).

sodann die Temperatur durch Anblasen mit Preßluft oder Eintauchen in flüssigen Stickstoff innerhalb etwa 20 min auf den anderen Wert gebracht und dann weiter verformt, erneut entlastet und erwärmt bzw. abgekühlt usw. Die Streckgrenzenänderung AB (Abb. 1) konnte beim reversiblen Effekt dann direkt aus dem registrierten Lastdehnungsdiagramm ermittelt werden.

Der Worksofteningeffekt erstreckt sich dagegen auch noch über einen Teil der anschließenden Dehnungskurve. Deshalb wurde (gestrichelte Kurve in Fig. 1) der Punkt C aus dem normalen Kurvenverlauf extrapoliert und die Strecke $A'C$ als irreversible Streckgrenzenänderung definiert ($B'A' = BA \frac{\sigma'_B}{\sigma_B} = \text{reversible Änderung}$).

III. Meßergebnisse

1. Die reversible Streckgrenzenänderung

In Fig. 2 ist die reversible Streckgrenzenänderung beim Übergang von $+20^\circ\text{C}$ nach -195°C in Abhängigkeit von der unteren Streck-

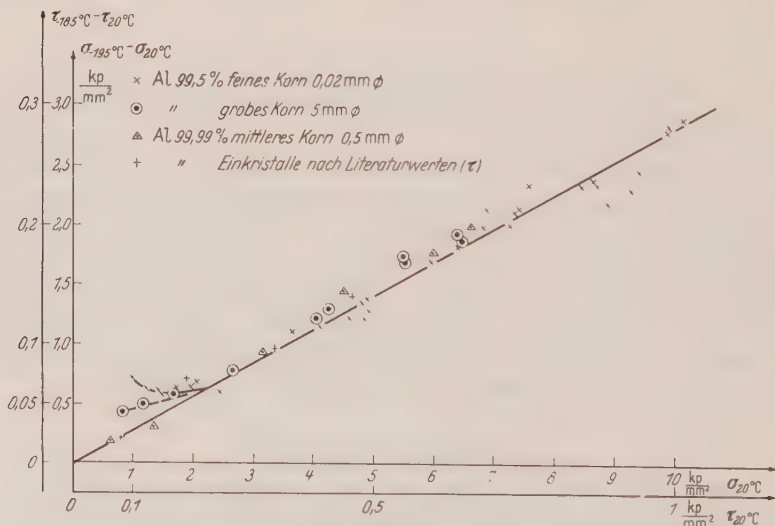


Fig. 2. Abhängigkeit der reversiblen Spannungsänderung des Aluminiums von der Spannung ($\sigma_{20^\circ\text{C}}$) vor der Temperaturniedrigung

grenze (bei der höheren Temperatur) für verschiedene Materialien, Proben mit unterschiedlicher Korngröße und mit verschiedenem Reinheitsgrad wiedergegeben. Man erkennt, daß weder Reinheitsgrad noch Korngröße einen Einfluß auf die Steigung der Geraden haben, in die alle Kurven sehr rasch einmünden. Die Abweichungen von der Geraden

in der Nähe des Beginns der plastischen Verformung sind für den Vielkristall charakteristisch und hängen vermutlich mit der Ausbildung einer Randzone an den Korngrenzen zusammen. Auf diese Erscheinung wird in anderem Zusammenhang⁴ näher eingegangen. Aus den Diagrammen von COTTRELL und STOKES² sind die entsprechenden Schubspannungswerte von Al-Einkristallen ermittelt worden und zum Vergleich mit eingetragen. Sie fügen sich in die von den Verfassern gemessene Gerade für die Vielkristallproben ein. Dieses Ergebnis muß überraschen, wenn man den Unterschied in der Verformungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Die Einkristalle von COTTRELL wurden mit 0,15%/min und die Vielkristalle mit 40%/min gedehnt. Da weder Reinheitsgrad noch Korngröße einen Einfluß auf den Anstieg haben, ist es nicht möglich, daß der Einfluß der Geschwindigkeit dadurch überdeckt wird. Von SEEGER³ wird für den temperaturabhängigen Anteil der Schubspannung angegeben

$$\tau_s = \frac{U_0 - k T \ln(Z F b v_0 / \dot{a})}{v} \quad (1)$$

wo U_0 die Aktivierungsenergie für das Kreuzen von Hindernissen, v das Versetzungsvolumen, v_0 ein Faktor von der Größenordnung der Debye-Frequenz, Z die Zahl der Hindernisse/cm³, F die bei einem Aktivierungsprozeß überstrichene Fläche, b der Burgersvektor und \dot{a} die Abgleitgeschwindigkeit sind.

Es wäre nun möglich, daß die Änderung in \dot{a} keinen meßbaren Beitrag liefert. Eine erste neue Messung ergab aber bei einem Geschwindigkeitswechsel von 0,5%/min nach 50%/min bei -195°C eine Streckgrenzenänderung um 4%, ein Betrag, den man neben den 28% beim Temperaturwechsel unbedingt hätte nachweisen müssen. Hier sind also noch offene Fragen, die inzwischen weiter untersucht werden.

2. Die irreversible Streckgrenzenänderung (Worksofteningeffekt)

Der Wechsel von tiefer (-195°C) nach hoher ($+20^\circ \text{C}$) Temperatur wurde ebenso wie der umgekehrte nach verschiedener Vorgeschichte über den gesamten möglichen Dehnungsbereich untersucht. Dabei wurde dieselbe Erscheinung wie beim Einkristall gefunden. Besonders bei größeren Spannungen und Dehnungen ist eine Arbeitsentfestigung deutlich zu erkennen (Fig. 1). Von der beim Übergang zu hoher Temperatur gemessenen Streckgrenzenänderung CB' wurde der reversible Anteil $A'B'$ abgezogen. Die dann verbleibende irreversible Streckgrenzenänderung CA' stand in keinem Zusammenhang mit der Spannung oder der Gesamtdehnung. Es zeigte sich jedoch, daß sie in eindeutiger Weise nur von der Größe der gerade bei der tiefen Temperatur vorangegangenen Zwischenverformung ϵ' abhängt. Dies geht aus Fig. 3 hervor,

wo die relative irreversible Streckgrenzenänderung $\left(\frac{\tau_{-195^\circ\text{C}} - \tau_{20^\circ\text{C}}}{\tau_{20^\circ\text{C}}} \right)_{\text{irrev.}}$ gegen ε' für sämtliche Messungen aufgetragen ist. Das Bemerkenswerte ist, daß diese Abhängigkeit unabhängig von der sonstigen Vorgeschichte der Proben besteht. Sämtliche Messungen fügen sich unabhängig von der Gesamtdehnung ε in die Kurve der Fig. 3 ein; sogar auch die weiter unten zu besprechenden Torsionsmessungen, welche an Proben mit anderer thermischer Vorbehandlung gemacht worden sind. Wenn

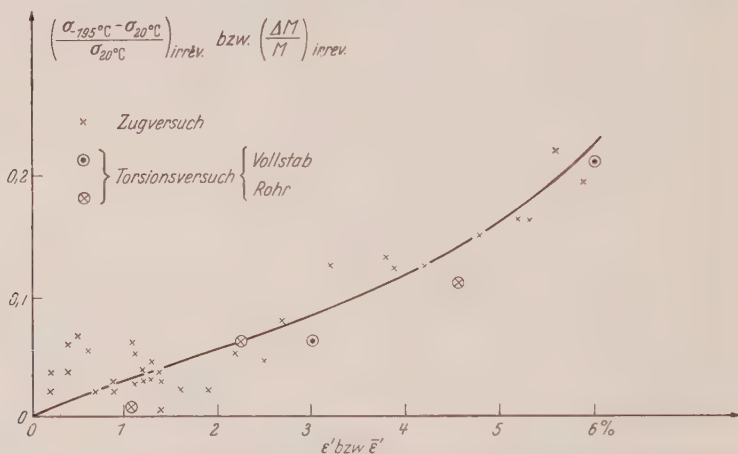


Fig. 3. Abhängigkeit der irreversiblen relativen Spannungsänderung beim Temperaturwechselversuch von der Zwischenverformung

COTTRELL und STOKES einen konstanten Wert angeben, so liegt das daran, daß sie bei ihren Messungen die Zwischenverformung ε' immer konstant hielten.

Wir wollen nun versuchen, für diese Beobachtung eine Erklärung zu finden: Es hat sich weitgehend die Auffassung durchgesetzt, daß der Worksofteningeffekt auf die thermisch und durch Spannung aktivierte Quergleitung von Schraubenversetzungen zurückzuführen ist, die an starken Hindernissen (z.B. L.C.V.) aufgestaut sind. Schraubenversetzungen sind bekanntlich nur an ihre Gleitebene gebunden, wenn sie in dieser aufgespalten sind. Wenn sie vor ein starkes Hindernis, etwa eine L.C.V., laufen, wird unter der Wirkung der Spannung die Aufspaltung reduziert. Das kann so weit gehen, daß die zusammengepreßte Versetzung mit Hilfe der thermischen Bewegung ihre Gleitebene verlassen kann. Wenn dieser Fall eintritt, kann sie im Quergleitsystem ohne Verfestigung weiter zur Abgleitung beitragen. Hiermit wird der abnehmende Anstieg der Verfestigungskurve im Bereich III des Einkristalls erklärt. Bei unserer Versuchsführung wird nun entlastet und

bei höherer Temperatur wieder belastet. Wegen der höheren thermischen Energie können die Schraubenversetzungen jetzt schon bei kleinerer Spannung in das Quergleitsystem ausweichen. Wie für jeden Aktivierungsvorgang brauchen sie dafür eine bestimmte Zeit. Die Spannung ist aber inzwischen schon über den Gleichgewichtswert hinausgeschossen. Mit hinreichend kleiner Verformungsgeschwindigkeit kann man wie von COTTRELL² schon nachgewiesen, den Buckel (Fig. 1) auch durchschneiden und auf der gestrichelten Kurve laufen. Das ist die Rechtfertigung für unser Auswerteverfahren.

Weiter ist bekannt, daß Versetzungen Kräfte aufeinander ausüben, und zwar ziehen sich gleichnamige Versetzungen an und entgegengesetzte stoßen sich ab. Diese Wechselwirkung nimmt mit kleiner werdendem Abstand zu. Im allgemeinen stammen Versetzungen aus einer Quelle, aus der eine ganze Serie von Versetzungen in derselben Gleitebene hervorgeht. Diese müssen sich vor einem Hindernis aufstauen.

Wir wollen nun die Beobachtungen unter der Annahme diskutieren, daß die Zahl n der in einem bestimmten Bereich vor dem Hindernis aufgestauten Schraubenversetzungen einen allein durch die Temperatur bestimmten Höchstwert n_0 nicht überschreiten kann. In diesem Fall soll nämlich die Kraftwirkung auf die innerste Versetzung so stark sein, daß sie die Gleitebene verläßt. Bereich und Zahl sind natürlich nicht voneinander losgelöste starre Werte, sondern über den Wechselwirkungsmechanismus gekoppelt. Auch können Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens auf der anderen Seite des Hindernisses dieselbe Wirkung haben wie gleichnamige auf der gleichen Seite. Der Höchstwert n_0 soll temperaturabhängig sein und um so größer sein, je tiefer die Temperatur ist.

Mit zunehmender Verformung wird schließlich die Höchstzahl vor allen Hindernissen bis auf solche, die gerade neu entstanden sind, erreicht sein. Die mittlere Besetzungszahl \bar{n} soll dann einem Grenzwert \bar{n}_0 zustreben. \bar{n}_0 wird kleiner als n_0 sein, da es Hindernisse geben wird, die durch neue Hindernisse blockiert werden, bevor sie ihre höchstmögliche Besetzungszahl erreicht haben.

Unsere aufgestauten Versetzungsbündel mit der Anzahl n_0 liefern in größerem Abstand denselben Beitrag zum Spannungsfeld, wie eine Versetzung der Stärke $n_0 b$. Wenn wir den Schubmodul mit G und die Zahl der Hindernislinien pro cm^2 mit N bezeichnen, ergibt sich für den temperaturunabhängigen Anteil τ_G der Schubspannung in der Sättigung (d. h. für $n = \bar{n}_0$)

$$\tau_G(T_1, \varepsilon) = \alpha \bar{n}_0(T_1) b \sqrt{N(\varepsilon)} \cdot \kappa(\varepsilon) \cdot G.$$

Darin ist α ein konstanter Faktor, der von der Mittelung herrührt. Durch $\kappa(\varepsilon)$ soll der Beitrag der Stufenversetzungen beschrieben werden.

Bei Erniedrigung der Temperatur (T_2) ist \bar{n}_0 nicht mehr der Sättigungswert, sondern wird mit zunehmender Zusatzverformung ε' ansteigen und sollte mit steigendem ε' bis zu dem neuen Sättigungswert \bar{n}'_0 zunehmen, der durch die tiefere Temperatur bedingt ist. Für τ_G ergibt sich dann

$$\tau_G(T_2, \varepsilon + \varepsilon') = \alpha G b [\bar{n}_0(T_1) + \overline{\Delta n}(\varepsilon')] V N(\varepsilon + \varepsilon') \cdot \kappa(\varepsilon + \varepsilon').$$

Beim Übergang zur alten, höheren Temperatur T_1 wird sich bei den von uns gewählten niedrigen Temperaturen durch Erholung an der Hindernisdichte N nichts ändern. Wir wollen auch annehmen, daß der Beitrag der Stufenversetzungen κ konstant bleibt. Nur der Gruppenzuwachs $\overline{\Delta n}(\varepsilon')$ wird instabil und damit erhalten wir

$$\frac{\tau_G(T_2, \varepsilon + \varepsilon') - \tau_G(T_1, \varepsilon + \varepsilon')}{\tau_G(T_1, \varepsilon + \varepsilon')} = \frac{\overline{\Delta n}(\varepsilon')}{\bar{n}_0(T_1)} \quad (2)$$

eine bei festen Temperaturen nur von ε' abhängige Größe, die mit der Zwischenverformung zunimmt.

Wie schon gesagt, muß $\overline{\Delta n}$ und damit auch der Quotient (2) mit wachsendem ε' nach unserer Vorstellung gegen einen durch die Temperaturen T_1 und T_2 bestimmten Sättigungswert gehen. Der Zugversuch ist zur Prüfung dieser Aussage ungeeignet, da nach den dafür erforderlichen Zwischenverformungen die Probe bei der höheren Temperatur sofort einschnürt und eine sichere Messung damit unmöglich ist. Diese Schwierigkeit fällt beim Torsionsversuch weg. Am geeignetsten wären dünnwandige Rohrproben wegen des praktisch homogenen Spannungszustandes. Aber damit lassen sich ebenfalls nur verhältnismäßig kleine Scherungen erzielen. Viel größere Verformungen erreicht man mit zylindrischen Vollproben⁵. Nur hat man hier die Schwierigkeit, daß die Verformung inhomogen ist. Sie hängt vom Achsenabstand ab und nimmt von innen nach außen zu. Wir wollen für die folgende Abschätzung mit Nadai⁶ annehmen, daß die plastische Scherung γ proportional dem Abstand r von der Achse der zylindrischen Probe vom Radius R ist, d.h. $\gamma = \frac{r}{l} \Theta$ (Θ = Torsionswinkel, l = Probenlänge). Derselbe Autor zeigt, daß die sog. Vergleichsdehnung ε (d.h. die im einachsigen Zugversuch bei gleichem Verformungsgrad auftretende Dehnung) nach $\gamma = 1,3 \varepsilon$ mit der Scherung γ zusammenhängt. Daraus berechnet sich die mittlere Vergleichsdehnung des Querschnittes

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \varepsilon(r) dr = \frac{2\Theta\pi}{l\sqrt{3}\pi R^2} \int_0^R r^2 dr$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} \varepsilon_R.$$

⁵ GREWE, H. G.: Diplomarbeit Münster 1959.

⁶ NADAI, A.: Theory of Flow and Fracture in Solids. New York 1950.

Entsprechend kann man einen mittleren Worksofteningeffekt

$$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_{\text{irrev.}} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \left[\frac{\Delta\tau}{\tau}(r)\right]_{\text{irrev.}} dr$$

definieren.

Nimmt man an, daß beim Zugversuch ein Verlauf für den Worksofteningeffekt $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)_{\text{irrev.}} = \left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_{\text{irrev.}}$ entsprechend Fig. 4 auftritt, so ist beim Torsionsversuch wegen der inhomogenen Verformung für den mittleren Worksofteningeffekt $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_{\text{irrev.}}$ ein von Fig. 4 abweichender Verlauf zu erwarten. Dasselbe muß für die irreversible relative Dreh-

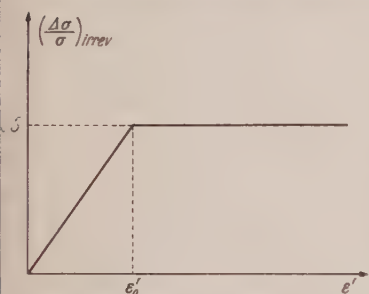


Fig. 4. Schematische Darstellung des angenommenen Zusammenhangs zwischen Worksofteningeffekt und Zwischenverformung

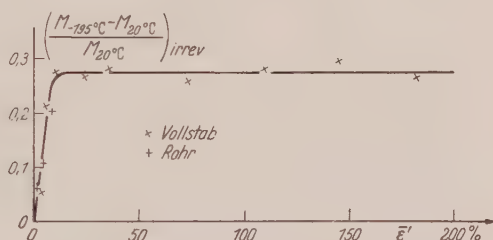


Fig. 5. Abhängigkeit der irreversiblen relativen Drehmomentänderung von der mittleren Zwischenverformung beim Torsionsversuch

momentänderung $\frac{\Delta M}{M}$ gelten, die man unmittelbar beobachtet. Es

zeigt sich, daß $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)$ noch nicht sofort den Sättigungswert S erreicht, wenn die mittlere Zwischenverformung $\bar{\epsilon}'$ den Wert ϵ'_0 der Fig. 4 überschreitet. In der Tabelle sind die prozentualen Abweichungen vom Sättigungswert für verschiedene Zwischenverformungsgrade angegeben. Die Tabelle zeigt, daß man gegebenenfalls auch aus den mittleren $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)$ -Werten das Sättigungsverhalten des Worksofteningeffekts ablesen kann. Dasselbe läßt sich auch für die irreversible relative Drehmoments-

änderung $\frac{\Delta M}{M}$ zeigen. Dabei ist sogar die Abweichung vom Verlauf der Fig. 4 noch kleiner zu erwarten, da der Gewichsfaktor bei der Mittelung über den Querschnitt proportional r^2 ist und damit die achsen-nahen Bereiche noch weniger beitragen. Bei sehr großem $\bar{\epsilon}'$ wird

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta\tau}{\tau}.$$

Bei asymptotischem Einlauf der Kurve in Fig. 4 in den Sättigungswert lägen die Verhältnisse noch günstiger. Bei nicht zu großem ϵ'_0 müßte sich also nach der Tabelle eine vorhandene Sättigung nachweisen lassen. Umgekehrt muß, wenn man bei der Messung des Drehmomentes einen Sättigungswert beobachtet, ein solcher auch für die Schubspannung auftreten.

Die Torsionsmaschine ist an anderer Stelle⁵ näher beschrieben. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von $\bar{\epsilon} = 20\%/min$ tordiert. Zur Erwärmung von $-195^\circ C$ auf $+20^\circ C$ wurden 30 min gebraucht.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 5 wiedergegeben. Die Sättigung wird schon bei verhältnismäßig kleinen Zwischenverformungen bei etwa $\bar{\epsilon}' = 14\%$ erreicht. Die durch die Verwendung des Vollstabes bedingten Fehler gehen in der Streuung unter. Die mittlere Besetzungszahl vergrößert sich beim Übergang von $20^\circ C$ nach $-195^\circ C$ nach Fig. 5 und Gl. (2) um 28%.

$\bar{\epsilon}'$	$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right) - s$
$1 \cdot \epsilon'_0$	-15%
$2 \cdot \epsilon'_0$	$-3,5\%$
$3 \cdot \epsilon'_0$	$-1,5\%$
$7 \cdot \epsilon'_0$	$-0,3\%$

3. Weitere Beobachtungen

Es wurde außerdem festgestellt, daß beim Übergang von hoher nach tiefer Temperatur die Verfestigungskurve auch bei hohen Spannungen zunächst linear verläuft. Die Krümmung der Verfestigungskurve, d.h. auch die Quergleitung beginnt erst nach 1–2% zusätzlicher Verformung. Man ist also im Bereich II. Diese Erscheinung paßt sehr gut in unser Bild: Bei der tieferen Temperatur müssen erst weitere Versetzungen vor den Hindernissen auflaufen, bevor die Quergleitung beginnen kann. Der neue Anstieg ist allerdings nicht derselbe, sondern kleiner als wie er beim Beginn der plastischen Verformung gemessen wird. Er nimmt mit wachsender Dehnung und Spannung ab. Wenn man wie üblich im Bereich II die Zunahme der Hindernisdichte für den Anstieg verantwortlich macht, so müßte diese entsprechend kleiner geworden sein.

Beim Übergang zu tiefer Temperatur wurde eine kleine Streckgrenzenüberhöhung gefunden, wie sie auch schon von anderen Autoren^{7,8} beschrieben worden ist. Diese Erscheinung ist nicht durch den Temperaturwechsel verursacht. Sie tritt auch nach einfacher Entlastung auf. Der Effekt ist um so größer, je häufiger die Hystereseschleife durchlaufen wird und je größer diese ist. Dadurch wird die Deutung von HAASEN und KELLY⁸ gestützt, daß der Effekt auf eine Neuordnung der Versetzungen bei der Entlastung zurückzuführen ist.

Die Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür die Verfasser bestens danken.

⁷ REBSTOCK, H.: Z. Metallkde. **48**, 206 (1957).

⁸ HAASEN, P., u. A. KELLY: Acta metallurg. **5**, 192 (1957).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

Einige Bemerkungen zur Theorie des Mößbauer-Effektes

Von

JOACHIM PETZOLD

(Eingegangen am 11. März 1961)

Although the life-time τ of an excited nucleus is finite, and the coherence-length of the emitted γ -ray is of the order of $1/\tau$, the reaction of the γ -emission on the motion of the emitting nucleus is momentary. In a second remark some „Mößbauer-experiments“ are proposed by which properties of a crystal could be measured.

Bekannterweise besagt der Mößbauer-Effekt¹, daß angeregte Atomkerne, die durch γ -Emission in den Grundzustand übergehen, mit großer Wahrscheinlichkeit den γ -Quanten die volle Anregungsenergie übertragen, wenn die Kerne in ein Kristallgitter eingebaut sind. Man beobachtet eine intensive, sehr scharfe Linie der γ -Quanten, deren geringe Energieunschärfe allein durch die endliche Lebensdauer des Kernniveaus bestimmt ist. Der Kristall spielt dabei eine entscheidende Rolle, denn angeregte Atomkerne von Gasen senden eine durch den Doppler-Effekt stark verbreitete und durch Rückstoßeffekte verschobene Linie von γ -Quanten aus.

Wesentlich ist beim Mößbauer-Effekt, daß trotz der endlichen Lebensdauer des Kernniveaus — die groß ist gegen die Schwingungszeiten der Eigenschwingungen des Kristalls — die Wirkung der γ -Emission auf die Bewegung des Leuchtkernes momentan ist. Das ist deshalb möglich, weil man nach den quantenmechanischen Prinzipien nicht sagen kann, daß ein γ -Quant emittiert wurde, ehe es nicht durch eine Messung nachgewiesen wurde. Da die Messung nur entscheiden soll, ob der Kern noch angeregt ist oder nicht, muß man die Energie des Kerns mit einer Genauigkeit von der Größenordnung der Anregungsenergie ε_0 bestimmen². Die dazu benötigte Zeit $\star 1/\varepsilon_0$ ist sehr klein gegen die Schwingungszeiten im Kristall.

Das zeitliche Verhalten der Wahrscheinlichkeitsamplitude des γ -Quants vor dem Meßakt beeinflusst die Schwerpunktsbewegung des

$\star \hbar = c = 1$.

¹ MÖSSBAUER, R.L.: Z. Physik **151**, 124 (1958). — Z. Naturforsch. **14a**, 211 (1959). — MÖSSBAUER, R.L., u. W.H. WIEDEMANN: Z. Physik **159**, 33 (1960).

² PETZOLD, J.: Theorie des Mößbauer-Effektes. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl., 1960/61, 5. Abhandl.

Leuchtkernes nicht, da sich die Amplitude spiegelsymmetrisch bezüglich des Kernes nach allen Richtungen ausbreitet und daher keinen Impuls auf den Kern übertragen kann. Erst wenn durch die Messung spontan ein γ -Quant mit einem Impuls \hbar „realisiert“ wurde, kann man sagen, daß der Leuchtkern den Rückstoßimpuls aufgenommen hat. Befand sich der Kristall vor der γ -Emission in einem Zustand Φ_i , der ein Eigenvektor des Kristall-Hamilton-Operators H mit

$$H \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (1)$$

ist, so ist der Gitterzustand nach der Emission durch

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Phi_i \quad (2)$$

gegeben. Dabei ist \mathbf{r} die Schwerpunktskoordinate des Leuchtkernes. Für das Gitter ist also nur die Impulsübertragung wichtig, genau wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen oder Neutronen. Bei letzteren Prozessen ist wohl bekannt, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Streuung elastisch erfolgt, d.h. das Gitter nimmt trotz der Impulsaufnahme keine Energie auf. Daher ist es verständlich, daß auch beim Mößbauer-Effekt ein großer Teil der γ -Quanten „rückstoßfrei“ mit der vollen Anregungsenergie des Kernes emittiert wird.

Wenn man die natürliche Breite des Kernniveaus berücksichtigt, ist die Wahrscheinlichkeit, ein γ -Quant der Energie $\hbar k$ zu beobachten durch

$$w(k) = \sum_f \frac{\lambda}{2\pi} \frac{|(\Phi_f, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Phi_i)|^2}{(\hbar - \epsilon_0 + E_f - E_i)^2 + (\lambda/2)^2}; \quad \text{mit} \quad \int w(k) dk = 1 \quad (3)$$

gegeben, mit λ als Zerfallskonstante des angeregten Kernniveaus. Vom Kernmatrixelement wurde unter der Voraussetzung abgesehen, daß es nicht stark von der γ -Energie abhängt. An Hand des Ausdruckes (3), der auch aus der zeitabhängigen Störungstheorie hergeleitet werden kann², läßt sich zeigen:

Die quantenmechanische Aussage, daß die γ -Emission spontan erfolgt, steht nicht im Widerspruch zum klassischen Bild, nach dem das Wellenpaket des γ -Quants von einem bewegten Oszillator in einer endlichen Zeit $1/\lambda$ ausgestrahlt wird. In (3) ist nämlich die Annahme enthalten, daß man nicht weiß, wann der Kern angeregt wurde. Eine merkliche Wahrscheinlichkeit, ein γ -Quant gemessen zu haben, besteht aber erst nach der Zeit $1/\lambda$ nach der Anregung, und dann hat sich die Wahrscheinlichkeitsamplitude bereits bis zur Größe des vom klassischen Oszillators ausgesandten Wellenpaketes ausgedehnt. Nach der Messung ist der Zustand des γ -Quants durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude in dem Raumwinkel, in den das γ -Quant emittiert wurde, gegeben. Der Wellenzug hat also durchaus die Länge $1/\lambda$.

Eine kurze Rechnung mag den engen Zusammenhang zwischen dem quantenmechanischen und klassischen Wellenpaket verdeutlichen. Man schreibe in (3) für

$$\frac{1}{-\frac{\lambda}{2} \pm i(k - \varepsilon_0 + E_f - E_i)} = - \int_0^\infty e^{-\frac{\lambda}{2} t \pm i(k - \varepsilon_0 + E_f - E_i)t} dt \quad (4)$$

und beachte, daß Φ_i und Φ_f Eigenvektoren von H sind. Dann erhält man

$$\left. \begin{aligned} w(k) &= \frac{\lambda}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' e^{-\frac{\lambda}{2}(t+t') + i(k - \varepsilon_0)(t-t')} \times \\ &\quad \times \sum_f (e^{-iE_i t'} \Phi_i, e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-iE_f t} \Phi_f) (e^{-iE_f t} \Phi_f, e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-iE_i t} \Phi_i) \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' e^{-\frac{\lambda}{2}(t+t') + i(k - \varepsilon_0)(t-t')} \times \\ &\quad \times (\Phi_i, e^{iHt'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-iHt} e^{iHt} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-iHt} \Phi_i). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Führt man noch den Heisenberg-Operator

$$\mathbf{r}(t) = e^{iHt} \mathbf{r} e^{-iHt} \quad (6)$$

ein, der die Bewegung des Leuchtkernes (ohne Einfluß der γ -Emission) beschreibt, so wird aus (5)

$$w(k) = \frac{\lambda}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' e^{-\frac{\lambda}{2}(t+t') + i(k - \varepsilon_0)(t-t')} (\Phi_i, e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t')} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t)} \Phi_i). \quad (7)$$

Damit vergleiche man das Spektrum der vom klassischen Oszillator ausgesandten Welle $\sqrt{\lambda} e^{-\frac{\lambda}{2} t - i\varepsilon_0 [t - \tilde{\mathbf{r}}(t)]}$. Seine zur Frequenz k gehörende Amplitude ist³

$$\left. \begin{aligned} w(k) &= \frac{\lambda}{2\pi} \left| \int_0^\infty e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{\lambda}{2} t - i\varepsilon_0 [t - \tilde{\mathbf{r}}(t)]} dt \right|^2 \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' e^{-\frac{\lambda}{2}(t+t')} e^{i(\mathbf{k} - \varepsilon_0)(t-t')} e^{-i\varepsilon_0 \tilde{\mathbf{r}}(t')} e^{i\varepsilon_0 \tilde{\mathbf{r}}(t)}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Man sieht, daß in (7) der Term $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t)}$ hauptsächlich von der Retardierung (Doppler-Effekt) herrührt. (Da die Richtungen von \mathbf{k} und \mathbf{r} entgegengesetzt sind, ist $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx -kr \approx -\varepsilon_0 r$.) Den Zuständen Φ_i entsprechen klassisch die Bahnen $\tilde{\mathbf{r}}(t) = (\Phi_i, \mathbf{r}(t) \Phi_i)$ des Leuchtkernes. Wenn die Bewegung des Teilchens auf ein kleines Raumgebiet beschränkt

³ WITKE, J. P., and R. H. DICKE: Phys. Rev. **103**, 620 (1956), Anhang 1.

ist, wie es in einem Kristall der Fall ist, ist die Phase $e^{-i\epsilon_0 \tilde{\mathbf{r}}(t)}$ nur wenig veränderlich und die Linienbreite, d.h. die Verteilung $w(k)$ wird schmal. Die Reduktion der Breite wurde von R.H. DICKE im Jahre 1952 vorhergesagt⁴ unter der Bedingung, daß die Wellenlänge des Lichtes größer als oder von gleicher Größenordnung wie die Amplitude der Bewegung des Kernes im Gitter ist. Diese Bedingung ist beim Mößbauer-Effekt erfüllt.

In der klassischen Formel (8) wird die Bahn des Leuchtkernes als gegeben angesehen, so daß (8) nur kinematische Effekte (Doppler-Effekt) beschreibt. Rückstoßwirkungen werden dabei nicht erfaßt. Dagegen sind solche im quantenmechanischen Ausdruck (7), bzw. (3), enthalten. Das drückt sich darin aus, wie weiter unten geschildert werden wird, daß die Operatoren $\mathbf{r}(t)$ und $\mathbf{r}(t')$ für $t \neq t'$ nicht vertauschbar sind.

Beindet sich das Gitter vor der γ -Emission nicht in einem bestimmten Zustand Φ_i , sondern besitzt es eine Temperatur T , so muß (7) über die Verteilung der Anfangszustände gemittelt werden. Als Abkürzung werde für den thermodynamischen Erwartungswert einer Observablen A die Bezeichnung

$$\langle A \rangle_T = \frac{\text{Spur } A e^{-\frac{H}{\kappa T}}}{\text{Spur } e^{-\frac{H}{\kappa T}}} = \frac{\sum_n (\Phi_n, A \Phi_n) e^{-\frac{E_n}{\kappa T}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{\kappa T}}} \quad (9)$$

eingeführt. κ ist die Boltzmann-Konstante. Dann erhält man aus (7), wenn man noch $\tau = t - t'$ und $\tau' = t + t'$ setzt und über τ' integriert [das Matricelement in (7) hängt nur von $t - t'$ ab]:

$$w(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-\frac{\lambda}{2} |\tau| + i(k - \epsilon_0)\tau} \langle e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(\tau)} e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0)} \rangle_T. \quad (10)$$

Das kann man umformen^{2,5} zu

$$w(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-\frac{\lambda}{2} |\tau| + i(k - \epsilon_0)\tau} e^{\frac{1}{2} [\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(\tau), \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0)]} e^{-\frac{1}{2} \langle [\mathbf{f} \cdot (\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(0))]^2 \rangle_T} \quad (11)$$

unter der Voraussetzung, daß die Leuchtkerne ein freies Gas bilden oder in ein Kristallgitter, dessen Gitterkräfte harmonisch sind, eingebaut sind. In diesem Falle ist der Kommutator $[\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(\tau), \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0)]$ eine c -Zahl und besitzt eine anschauliche Bedeutung. Es ist dann²

$$e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0)} \mathbf{r}(t) e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0)} - \mathbf{r}(t) = i [\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}(0), \mathbf{r}(t)].$$

⁴ DICKE, R.H.: Phys. Rev. **89**, 472 (1953).

⁵ HOVE, L. v.: Phys. Rev. **95**, 249 (1959).

Der erste Term der linken Seite beschreibt die Bewegung des Leuchtkernes nach der γ -Emission, der zweite Term die ungestörte Bewegung. Also stellt der Kommutator die durch die γ -Emission hervorgerufene Auslenkung des Kernes dar (l. c. ², § 3). Damit erhalten die „Quanteneffekte“ in den Selbstkorrelationsfunktionen⁴ von v. HOVE eine einfache Interpretation. Für ein freies Gas bedingt der Kommutator in (11), daß das Maximum der aus (11) resultierenden Gauß-Verteilung bei $\varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2m}$ (m = Masse des Leuchtkernes) liegt, also um die im Mittel vom Kern aufgenommene Rückstoßenergie $R = \frac{\hbar^2}{2m}$ verschoben ist.

Durch Fourier-Transformation von (11) kann man nach obigen Bemerkungen die Bewegung des Leuchtkernes im Kristallgitter ermitteln. Aus dieser Bewegung kann man weiter auf das Schwingungsspektrum $\sigma(\omega)$ des Kristalls schließen, da die Kernbewegung als eine Überlagerung von Eigenschwingungen des Kristalls dargestellt werden kann. Speziell gilt im Falle eines kubischen, primitiven Gitters ($\lambda \rightarrow 0$) [l. c. ², Gl. (8.6)]

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cos \omega t \frac{\int (\hbar - \varepsilon_0) w(k) e^{-i\hbar t} dk}{\int w(k') e^{-i\hbar' t} dk'} = R \sigma(\omega). \quad (12)$$

Weitere Kristalldaten kann man aus der Zahl $w(\varepsilon_0) dk$ der rückstoßfrei emittierten γ -Quanten als Funktion der Temperatur bestimmen (l. c. ², § 7). Diese Zahl ist für einen großen Kristall gleich dem Debye-Waller-Faktor²

$$e^{-\langle \{\mathbf{r}(0)\}^2 \rangle_T}. \quad (13)$$

Darin drücke man $\mathbf{r}(0)$ durch die Normalkoordinaten des Gitters aus und entwickle das Schwankungsquadrat in eine Reihe nach fallenden Potenzen von T . Dann erhält man für ein primitives, kubisches Gitter

$$\langle \{\mathbf{r}(0)\}^2 \rangle_T = 2R \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(2n)!} \overline{\omega^{2n-2}} (\kappa T)^{1-2n}. \quad (14)$$

Dabei sind B_m die Bernoullischen Zahlen und

$$\overline{\omega^m} = \int \omega^m \sigma(\omega) d\omega \quad \text{mit} \quad \int \sigma(\omega) d\omega = 1.$$

Man kann also die Mittelwerte $\overline{\omega^{2r}}$ messen, die andererseits bis auf $\overline{\omega^{-2}}$ durch die spezifische Wärme des Kristalls⁶ bestimmt sind und mit den dort gewonnenen Daten verglichen werden können. Aus den $\overline{\omega^{2r}}$ kann man überdies Schlüsse auf die Stärke der Gitterkräfte ziehen (l. c. ², § 7).

⁶ THIRRING, H.: Phys. Z. **14**, 867 (1913). Vgl. auch BECKER, R.: Theorie der Wärme, S. 208. Berlin 1955.

Für große Temperaturen sollte $\langle \{f \cdot r(0)\}^2 \rangle_T$ linear mit der Temperatur anwachsen. Durch Neutronenstreuung an Kristallen⁷ wurde jedoch nachgewiesen, daß die Frequenz ω einer Eigenschwingung für große T nicht mehr als konstant angesehen werden kann, sondern mit wachsendem T abnimmt. Das ist auf den Einfluß anharmonischer Gitterkräfte zurückzuführen. Ist dieser Einfluß auch beim Mößbauer-Effekt wirksam, müßte $\langle \{f \cdot r(0)\}^2 \rangle_T$ stärker als linear in T für große T anwachsen.

Oftmals wurde der Debye-Waller-Faktor (13) in Abhängigkeit von der Debye-Temperatur Θ des Kristalls angegeben. Daraus schloß man, daß man einen großen Mößbauer-Effekt erhalte, wenn man den Leuchtkern in ein Gitter mit großer Debye-Temperatur einbaute. Das ist aber nicht unbedingt richtig. Ein großes Θ kann auch von den kleinen Massen der Gitterbausteine (z.B. beim Beryllium) herrühren und nicht nur von starken Gitterkräften. Für große Temperaturen ($T \gtrsim 80^\circ \text{K}$) ist aber das Schwankungsquadrat in (13) (bis zum Gliede $\propto T^{-3}$) allein durch die Gitterkräfte, unabhängig von den Massen der Gitterbausteine (bis auf die Masse des Leuchtkernes), bestimmt. Daher muß man den Emitter in Kristalle einbauen, bei denen $|m_{\text{Gitter}} \Theta|$ (das eher als Θ ein Maß für die Kräfte ist) groß ist, wenn man das Schwankungsquadrat reduzieren und einen starken Mößbauer-Effekt erzielen will. Man kann überdies in Strenge zeigen², daß Kristalle mit gleichen Gitterpotentialen einen um so kleineren Effekt liefern, je kleiner die Massen der Gitterbausteine (bei konstanter Masse des Leuchtkernes) sind.

Für eine strenge mathematische Begründung der in dieser Notiz erwähnten Ergebnisse muß auf die ausführliche Darstellung², die in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften erscheint, verwiesen werden.

Herrn J.H.D. JENSEN bin ich für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und für viele Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn M. DANOS danke ich für viele Diskussionen.

⁷ LARSSON, K.E., U. DAHLBORG u. S.A. HOLMYRD: Ark. Fysik **17**, 369 (1960).

Aus dem Forschungsinstitut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

The Plane-fronted Gravitational Waves

By

WOLFGANG KUNDT

(Received March 3, 1961)

This paper is a contribution to the theory of pure radiation in General Relativity. It gives a survey of the radiation fields which possess a twistfree and non-expanding null congruence, and characterizes their subclasses of different Petrov type by geometrical properties. The term "plane-fronted", intuitive in MAXWELL's theory, is generalized to EINSTEIN's theory.

§ 1. Introduction

The problem of gravitational radiation has been recently revived by a great number of physicists, in the hope to get a better insight into both the mathematical structure and physical interpretation of EINSTEIN's theory of gravitation. One (local) definition of (more or less) "pure" radiation in vacuo which has essentially been suggested by PIRANI¹ and successfully strengthened by SACHS is that WEYL's conform tensor be of special PETROV type*. A slightly different approach was tried by ROBINSON³ who started with the assumption of a hypersurface-orthogonal and distortion-free null congruence, the *ray congruence*, knowing that fields of special conform tensor have this property. Only recently GOLDBERG and SACHS** succeeded in proving that a vacuum field is of special conform tensor if and only if it possesses a geodetic and distortion-free null congruence.

In their Phys. Rev. Letter³ ROBINSON and TRAUTMAN restrict considerations to the pure radiation fields with twistfree rays and non-vanishing expansion***. The present paper, on the contrary, gives some geometrical characterizations of the fields with twistfree rays and *vanishing* expansion. It starts with a survey of this class in § 3, and ends in § 5 with the result that its null subclass is identical with the class

* A much more general notion of radiation is discussed in².

** Private communication.

*** The author has heard that TRAUTMAN is extending these results to non-expanding fields.

¹ PIRANI, F. A. E.: Phys. Rev. **105**, 1089 (1957).

² ARNOWITT, R., S. DESER and C. W. MISNER: Energy and the criteria for radiation in general relativity. Preprint 1959.

³ ROBINSON, I., and A. TRAUTMAN: Phys. Rev. Letters **4**, Nr. 8, 431 (1960).

of (reasonably defined) *plane-fronted waves*. § 2 is mainly devoted to notations, and § 4 attempts to demonstrate the strong analogy between plane-fronted Maxwell waves and plane-fronted Einstein waves.

§ 2. Geodetic null congruences

Consider a congruence of geodetic null lines. Its tangent vector l_a shall be gauged such that $\dot{l}_a = 0$, where $\dot{T}_\Sigma \equiv T_{\Sigma;b} l^b$ for any tensor T_Σ .

A coordinate v with $dx^a/dv = l^a$ will be called an *affine parameter*. Introducing a (complex) null tetrad $\{t_a, \bar{t}_a, l_a, m_a\}$ adapted to l_a by: $g_{ab} = 2(t_a \bar{t}_b + l_a m_b)$, $t^a \bar{t}_a = 1 = l^a m_a$, all other products zero, we get

$$l_{a;b} = 2 \operatorname{Re}(z t_a \bar{t}_b + \sigma t_a t_b + \Omega t_a l_b + \zeta l_a t_b) + \beta l_a l_b. \quad (2.1)$$

Putting $z \equiv \Theta + i\omega$, we call Θ the *expansion*, ω the *twist*, $|\sigma|$ the *distortion* of the congruence, and $|\Omega|$ the *rotation* with respect to observers in the (l_a, m_a) -plane*. If l_a is hypersurface-orthogonal ($\omega = 0$) it may be chosen to be a gradient, $l_a = u_{,a}$ (which implies $\dot{l}_a = 0$). We call u a *phase* of the (normal) congruence. RICCI's identity implies that a non-expanding congruence with $R_{ab} l^a l^b = 0$ is twistfree (normal) if and only if it is free of distortion.

A 2-surface orthogonal on l_a is called *wave surface***.

Lemma 2.1. Necessary and sufficient for the existence of (finite) wave surfaces in a geodetic null congruence is the vanishing of its twist.

Proof: Suppose there exist wave surfaces spanned by t^a ; the surface-forming character of t^a is described by

$$\bar{V}^{\bar{t}a} - \bar{V}^{\bar{t}a} = \operatorname{Im}(\alpha t^a), \quad \bar{V} \equiv t^a V_a, \quad \Rightarrow 0 = l_a (\bar{V}^{\bar{t}a} - \bar{V}^{\bar{t}a}) \sim l_{a;b} \bar{t}^a t^b = i\omega.$$

Conversely, the explicit shape of the fundamental form (3.1) below shows that the surfaces $(u, v) = \text{const.}$ are wave surfaces.

§ 3. The expansion-free radiation fields

Consider a V_4 of signature $+2$ containing a normal (\Rightarrow geodetic) null congruence K with tangent vector $l_a = u_{,a}$. We use two (necessarily spacelike) coordinates x^A , $(A, B, \dots = 1, 2)$, whose gradients are orthogonal on l_a : $x^A_{,b} l^b = 0$, and obtain for the fundamental form G of V_4 :

$$G = g_{AB} dx^A dx^B + 2m_a dx^a du, \quad (3.1)$$

* A thorough geometrical treatment of these so-called *optical scalars* can be found in ⁴.

** In this notation the spheres $(t, r) = \text{const}$ of SCHWARZSCHILD'S static vacuum fields are (frozen) wave surfaces.

⁴ JORDAN, P., J. EHLERS and R.K. SACHS: Beiträge zur Theorie der reinen Gravitationsstrahlung. To appear in Akad. Wiss. Mainz 1961.

with: $\det(g_{ab}) = -m_3^2 \det(g_{AB}) < 0$, $(x^A, x^3 \equiv v, u) \equiv (x^a)$, $1 \leq a \leq 4$. The transformation $dv' = m_3 dv$, $x^{a'} = x^a$ for $a \neq 3$, makes $m_{3'} = 1$, so that the new v is an affine parameter. Suppose $\Theta = 0$ for K , and $R_{ab} l^a l^b = 0$. As mentioned in §2 the distortion of K must likewise vanish, and this means, that g_{AB} becomes independent of v . Applying a transformation of the form $x^{A'} = x^{A'}(x^B, u)$, $x^{a'} = x^a$ for $a \neq 1, 2$, we can therefore introduce conformally Cartesian coordinates in the wave surfaces, and (3.1) simplifies to

$$G = p^2(dx^2 + dy^2) + 2m_a dx^a du, \quad (3.2)$$

with $p_{,3} = 0 < p$, $m_3 = 1$.

We are interested in all fields with a normal, non-expanding null congruence which satisfy the field equations

$$R_{ab} = -\mu l_a l_b, \quad \mu \geq 0, \quad (3.3)$$

and which we call the *expansion-free radiation* fields. Some of their properties are collected in

Theorem 3.1. *A.* The expansion-free radiation fields possess a non-expanding, normal, distortion-free geodetic null congruence, the *ray congruence*. Their conform tensor is special, and all special types occur*. *B.* They contain a subclass P whose rotation $|\Omega|$ vanishes, that is whose rays are parallel**. P is of Petrov type III, N , or 0 ($N \equiv II_a$). *C.* Their fields of type III, N , or 0 are characterized as the only radiation fields which possess plane wave surfaces.

Proof: *1.* We have already shown that K has the properties of part *A* of the theorem. In order to determine the type of the conform tensor we use RICCI's identities, which in this case reduce to

$$l_{a;[b} c] = -\frac{1}{2} l_a C^d_{abc}, \quad (3.4)$$

C_{abcd} = WEYL's conform tensor, together with BEL's type criteria based on multiple principal null directions⁸. From (3.2) and (2.1) we get

$$l_{a;b} = \frac{1}{2} g_{ab,3} = l_{(a} \tau_{b)} + \beta l_a l_b, \quad (3.5)$$

* A systematical treatment of the type classification of conform tensors can be found in ⁵ or in ⁴.

** This class can be formally described by l_a being recurrent: $l_{a;b} = \beta l_a l_b$. It has been independently discovered by ⁶ and ⁷.

⁵ PENROSE, R.: Ann. Phys. **10**, 171 (1960).

⁶ KERR, R.P., and J.N. GOLDBERG: Einstein spaces with 4-param. holonomy groups. Aeron. Res. Lab., Ohio 1960.

⁷ DEBEVER, R., et M. CAHEN: Sur les espaces temps qui admettent un champ de vecteurs isotropes parallèles. Preprint Brussels 1960.

⁸ BEL, L.: Thèse, Paris 1960. DEBEVER, R., et X. HUBAUT: Tenseur de Weyl et directions isotropes. Bull. Soc. Math. Belg. **46**, fasc. 5 (1960).

with $\tau_a = 4 \operatorname{Re}(\Omega t_a) - \delta_a^B m_{B,3}$, $|\Omega| = \frac{1}{p} \sqrt{(m_{1,3}^2 + m_{2,3}^2)^{\frac{1}{2}}}$, $\beta = m_{4,3}$, and:

$$l_{a,[b,c]} = l_a(\frac{1}{2} \tau_{[b,c]} + l_{[b,c]}\beta) + \frac{1}{2} \tau_a l_{[c,b]} + \frac{1}{4} \tau_a \tau_{[b,c]}. \quad (3.6)$$

We find $l^b l_{[a]l_{[b,c]}} = 0$; that is C_{dabc} in (3.4) is special; which finishes the proof of A.

2. In order to evaluate the field equations it is convenient to introduce complex notation: let $x + iy \equiv z$, $p^{-2}(m_1 + im_2) \equiv B$; (3.2) now simplifies to

$$G = p^2 |dz + B du|^2 + 2 dv du + H du^2, \quad (3.7)$$

with $p_3 = 0 < p$, p, H real. In (3.7) the coordinates are unique up to the following gauge transformations:

$$\left. \begin{array}{l} I \bar{u} = f(u), \quad \bar{v} = f'^{-1}(u)v, \quad \bar{z} = z \quad (\text{change of phase}) \\ II \bar{v} = v + f(x, y, u), \quad \bar{z} = z, \quad \bar{u} = u, \quad (\text{change of affine origin}) \\ III \bar{z} = F(z; u), \quad F \text{ analytic in } z, \quad \bar{v} = v, \quad \bar{u} = u, \\ \quad (\text{conformal change in wave surfaces}). \end{array} \right\} \quad (3.8)$$

These gauges will be helpful in further simplifying the fundamental form. Now the equations $0 = R_{ab} l^a l^b$ (with $l^a t_a = 0$) imply $B_{,33} = 0$. Two cases have to be distinguished:

a) $\Omega = 0 \Leftrightarrow B_{,3} = 0$ [according to (3.5)]. In this case $0 = R_{ab} t^a t^b$ implies $\Delta \ln p = 0$, so that by means of III we can achieve* $p = 1$. Next we can make B real using II. The rest of the field equations (3.3) then leads to:

$$\left\{ \begin{array}{l} G = |dz + b du|^2 + 2 dv du + H du^2, \quad \text{with} \\ b \text{ real}, \quad b_v = 0 = \Delta b, \quad (b_v \equiv \partial_v b, \quad \Delta \equiv \partial_x^2 + \partial_y^2), \\ H = -v b_x + A, \quad A_v = 0, \\ \Delta A + (2b \partial_x + 3b_x - 2\partial_u) b_x + b_y^2 = 2\mu. \end{array} \right\} \quad (3.9)$$

From (3.5) with $\Omega = 0$ we find $l_{[a]l_{[b,c]}} = 0$, proving B of the theorem. Moreover:

$$l_{a,[b,c]} = 0 \Leftrightarrow b_{,AB} = 0. \quad (3.10)$$

If $b_{,AB} = 0$, (3.8) can be used to arrive at $b = 0$. (3.9) with $b = 0$ is the canonical form for the *plane-fronted waves with parallel rays* ($= pp$ waves), compare^{9,10}. They have been independently discovered by¹¹ and by I. ROBINSON (1956).

* On the other hand, we could have used $0 = \Delta \ln p$ to make $B = 0$, at the expense of having $p = 1$.

⁹ JORDAN, P., J. EHLERS u. W. KUNDT: Akad. Wiss. Mainz Nr. 2 (1960).

¹⁰ EHLERS, J., and W. KUNDT: Chap. 3 in: The theory of gravitation, edit. by L. WITTEN. To appear at Wiley, New York.

¹¹ BRINKMANN, H.W.: Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **9**, 1 (1923). — HELY, J.: C. R. Acad. Sci. Paris **249**, 1867 (1959). — PERES, A.: Phys. Rev. Letters **3**, 571 (1959).

b) $\Omega \neq 0$. Here a lengthy calculation shows that the equations $0 = R_{ab} t^a t^b$ are equivalent to

$$\left\{ \begin{array}{l} B = v(p^2 b_{,A} b^{,A})^{-1} (b_{,1} + i b_{,2}) + C, \\ \text{with } b_v = 0 = C_v, \quad 2\Delta b = -p^2, \\ b_{,1}^2 b_{,11} + b_{,2}^2 b_{,22} + 2b_{,1} b_{,2} b_{,12} \\ = b_{,A} b^{,A} p^4 \left[b^{,B} (\ln p)_{,B} - \frac{1}{2} \right] - (b_{,A} b^{,A})^2 p^2 \cdot \Delta \ln p. \end{array} \right\} \quad (3.11)$$

The equations $0 = R_{ab} m^a t^b - R_{ab} m^a l^b$ then determine H_v up to an additive function of u which can be cancelled with I . H becomes a polynomial of second degree in v .

3. We ask for all metrics (3.7) which are of Petrov type III or more special^{5,4}. In 2a we found that all fields with $\Omega = 0$ are of this sort, hence from now on $\Omega \neq 0$. The condition $0 = l_{[a} l_{b]; [c]}$ implies $0 = \tau^a \tau^c l_{a; [b} c] \equiv l_b J$, and from (3.11) we get $J = (4p^2 b_{,A} b^{,A})^{-1} \Delta \ln p$, so that we have $\Delta \ln p = 0$. By means of III we can achieve $p = 1$. A lengthy calculation shows that the equations $0 = R_{ab} t^a t^b$, together with $p = 1$ and gauges III and II, reduce (3.7) to

$$G = |dz - (2v x^{-1} + c) du|^2 + 2dv du + H du^2, \quad (3.12)$$

$c, H = \text{real}$. The rest of (3.3) then gives (after a gauge I):

$$\left\{ \begin{array}{l} c_v = 0 = \Delta x c, \\ H = -3x^{-2} v^2 + v(\partial_x - 2x^{-1})c + A, \quad A_v = 0, \\ x \Delta x^{-1} A + 2c(\partial_x - x^{-1})c_x + 3c_x^2 + c_y^2 + 2c_{xu} = 2\mu. \end{array} \right\} \quad (3.13)$$

From (3.5) resp. (3.6) one finds:

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Omega| = (\sqrt{2}x)^{-1}, \quad \tau_a = -2(\ln x)_{,a}, \\ l_{a; [b} c] = -\frac{1}{2} l_a l_{[b} \chi_{c]}, \quad \chi_a = \frac{1}{2} \tau_a \partial_x^2 (xc) - \delta_a^2 x^{-1} \partial_y \partial_x (xc), \end{array} \right\} \quad (3.14)$$

which [together with (3.13)] proves type N to occur if and only if $(\partial_x, \partial_y)(xc)$ is independent of x, y . In the latter case II and III can be applied [with $f = xc/2 + x \partial_x (xc/2)$, $F = z + i\varphi(u)$] to arrive at $c = 0$.

4. With (3.14) we have finished the proof that $\Delta \ln p = 0$ is the necessary and sufficient condition for type III (or a more special type). On the other hand $\Delta \ln p = 0$ is equivalent to " $p = 1$ for a suitable gauge", and this in turn is equivalent to the existence of plane wave surfaces. This ends the proof of our theorem. Moreover we have shown:

Theorem 3.2. The expansion-free radiation fields of type III, N, or 0 can be described by a fundamental form (3.9) ($\Omega = 0$), or (3.12)

($\Omega \neq 0$), that is by a metric

$$g_{ab} = \Delta_{ab} + 2u_{,a}n_b, \quad (3.15)$$

with $\Delta_{ab,c} = 0 = \Delta^{ab}u_{,a}u_{,b} = u_{,ab} = \Delta^{ab}u_{,a}n_b$. For the fields of type N (or 0) b and c in resp. (3.9) and (3.12) can be set equal to zero. For $\Omega \neq 0$, x is an invariant coordinate: $|2x = |\Omega|^{-1}$.

Finally we mention:

Theorem 3.3. The fields of type N with $\Omega = 0$ (= "pp waves", or "recurrent null waves") are formally characterized by (3.15) with $n_b = Hu_{,b}$. They can be geometrically characterized as the only metrics satisfying (3.3) which admit a 1-dimensional group of isometries with lightlike orbits.

Sketch of a proof: pp waves have a constant ray vector, hence have the property of the theorem. Conversely one easily finds that the ray vector of metrics admitting a lightlike G_1 must obey $l_{a;b} = u_{,(a}\tau_{,b)}$ (for suitable gauge), with $u^a\tau_{,a} = 0$. The rest of the proof aims at $\tau^a\tau_{,a} = 0$, and starts with equs. (3.5) and (3.11); it is lengthy.

§ 4. Plane-fronted waves in Maxwell's theory

Consider an electromagnetic point source in flat space which is located in the focus of a good lens. The waves which we find behind the lens shall be called *plane-fronted* even if the lens is allowed to move at constant distance from the source. We are going to derive the general Maxwell field of this kind*: Consider a (plane) wave front which at time t is just about to leave the lens. Its history is described (in Minkowskian coordinates) by

$$S(x^\alpha; u) - t = 0, \quad S^\alpha S_{,\alpha} = 1, \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (4.1)$$

where S is the eikonal function which depends linearly on x^α . The parameter u , a co-moving (null) coordinate, is designed to number successive wave surfaces; necessarily $S_u \neq 0$ for $x^2 = 0$. By a suitable gauge of u we can suppose (4.1) to

$$x^\alpha s_\alpha(u) + u - t = 0, \quad s^\alpha s_\alpha = 1. \quad (4.2)$$

Solving with respect to u we get $u = u(x^a)$, with:

$$(1 + x^\beta s'_\beta)u_{,a} = \delta_a^4 - \delta_a^\beta s_\beta, \quad (4.3)$$

whence:

$$u_{,a}u^{,a} = 0, \quad u_{,ab} = u_{,(a}\tau_{,b)} + \beta u_{,a}u_{,b}, \quad u_{,a}\tau^{,a} = 0 = \tau^{,a}_{,a}. \quad (4.4)$$

Note the special case of a resting lens (parallel rays):

$$s_\alpha = \text{const} \Rightarrow \tau_{,b} = 0 = \beta = u_{,ab}.$$

* This derivation was sketched to me by Dr. R. SACHS.

The vector $u_{,a}$ describes a geodetic, distortion-free null congruence for which one can always find an accompanying null Maxwell field¹². We are going to present this field explicitly: The ansatz

$$A u_{,i} \equiv A_i, \quad F_{ij} \equiv 2A_{[i,j]}, \quad F^{ij} u_{,j} = 0 \quad (4.5)$$

for the electromagnetic (null) field F_{ij} satisfies MAXWELL'S equations $F_{[ij,k]} = 0 = F^{ij}_{,j}$ if and only if

$$\dot{A} \equiv A_{,i} w^i = 0, \quad (e^{\tau/2} A)^{,j}_{,j} = 0. \quad (4.6)$$

We have shown:

Theorem 4.1. (4.2), (4.5), and (4.6) describe the general plane-fronted Maxwell wave; amplitude and polarisation are determined by one function A which satisfies a generalized homogeneous wave equation, and which is constant along the rays.

A comparison of (4.4) with (3.14) shows: $\tau \leftrightarrow -2 \ln x, \Rightarrow e^{\tau/2} \leftrightarrow x^{-1}$; the function A in (3.13) satisfies a covariantly generalized system (4.6) if $c=0=\mu$. This fact reveals a one-to-one correspondence between plane-fronted electromagnetic waves and plane-fronted gravitational waves ($R_{ab}=0$) as will follow from theorem 5.1. [Compare also (3.9).]

§ 5. The plane-fronted waves in General Relativity

We are going to collect a number of properties of those Maxwell fields which we called "plane-fronted" in the preceding paragraph into the

Definition A V_4 of signature $+2$ satisfying the field equations (3.3) is called a *plane-fronted wave* if it has the following properties: *A.* There exists a congruence of geodetic and distortion-free null "rays". *B.* V_4 admits a 2-parametric set of simple coverings by plane and geodetic wave surfaces.

The coverings of the kind *B* were given in (4.1) by $u=\text{const}$, $S - x^\alpha v_\alpha = \text{const}$, where v_α corresponds to an arbitrary velocity of the (rigid) system of observers; (without restriction: $v^\alpha s_\alpha = 0$ for fixed u , as otherwise we do not get different coverings). In this paragraph we want to construct the general plane-fronted wave; (as we do not exclude flat space the waves of §4 will be contained in our general solution). The result will complete our characterizations of non-expanding radiation fields given in §3:

Theorem 5.1. The plane-fronted waves are the non-expanding radiation fields of type *N* (or 0).

Proof: Consider a plane-fronted wave in the sense of the above definition. From lemma 2.1 and the assumed existence of wave surfaces we

¹² ROBINSON, I.: Null electromagnetic fields. Preprint Syracuse (1960).

get that the ray congruence is also twistfree. Consequently the fundamental form can be brought to the form (3.4). The vanishing of the distortion can be used to introduce conformally Cartesian coordinates in the wave surfaces because the g_{AB} depend on v only through a common factor; that is we deal with

$$G = p^2(dx^2 + dy^2) + 2m_a dx^a du, \quad p m_3 \neq 0. \quad (5.1)$$

For these metrics the assumed set of coverings must be expressible in the form (compare the definition of wave surfaces in §2):

$$\left\{ \begin{array}{l} x^4 \equiv u = \text{const} \\ S(x^a; a_K) = \text{const}, \quad (K = 1, 2), \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

with:

$$\text{rank} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^\alpha \partial a^K}, \frac{\partial S}{\partial x^\alpha} \right) = 3, \quad S_{,3} \neq 0 \quad \text{for} \quad a_K = 0, \quad (5.3)$$

($\alpha = 1, 2, 3$). (5.3) expresses the linear independence of the normals to the original surface [$(u, S) = \text{const}$ for $a_K = 0$] and to two neighbouring ones ($\delta a_K \neq 0$); that is the fact that the parameters a_K are essential. By a suitable (in general not affine) gauge of v we can effect:

$$S = v + 0(a_K). \quad (5.4)$$

The geodesics of (5.1) are the solutions of the Lagrangean system belonging to

$$L = p^2(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + 2m_a \dot{x}^a \dot{u}, \quad \left(\dot{} \equiv \frac{d}{d\tau} \right). \quad (5.5)$$

A geodesic of the hypersurface $u = \text{const}$ can only be geodesic of (5.1) if $(p^2)_{,v}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = 0$, that is if p is independent of v . The surfaces for $a_K = 0$ shall be plane $\Rightarrow p$ can be made 1 by means of a gauge (3.8) III. With this the geodesics of the surfaces (5.2) are described by

$$\dot{u} = 0 = \ddot{x} = \ddot{y} = \dot{S}. \quad (5.6)$$

They are assumed to solve the Lagrange equations belonging to (5.5) with $p = 1$; this demand amounts to the one equation

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{d}{d\tau} (m_A \dot{x}^A + m_3 \dot{v}) \\ = m_{A,B} \dot{x}^A \dot{x}^B + (m_{A,3} + m_{3,A}) \dot{x}^A \dot{v} + m_3 \ddot{v} + m_{3,3} \dot{v}^2 \\ \text{together with (5.6) and (5.4), identically in } a_K. \end{array} \right\} \quad (5.7)$$

We are going to evaluate (5.7).

1. $a_K = 0$: (5.7) implies $m_{(A,B)} = 0, \Rightarrow$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1 = -y g(v, u) + h_1(v, u) \\ m_2 = x g(v, u) + h_2(v, u) \end{array} \right\}, \quad (5.8)$$

and the term $m_{A,B} \dot{x}^A \dot{x}^B$ in (5.7) vanishes.

2. First order in a_K : We expand S :

$$S = v + a_K k^K(x^a) + 0(a_K a_L), \quad (5.9)$$

and obtain from (5.7):

$$0 = a_K \dot{x}^L \dot{x}^M (n_L k^K_{,M} + m_3 k^K_{,LM}) + 0(a_K a_L), \quad (5.10)$$

where $n_A \equiv 2m_{(A,3)}$. Using this equation for $L = M$ one finds $k^K_{,12} = 0$, where use was made of (5.3) to exclude another solution. (5.10) now implies $n_A = 0$ whose integrability condition $0 = m_{3,[AB]}$ leads to

$$\left\{ \begin{array}{l} g(v, u) = g(u) \\ m_{3,A} = -h_{A,3}(v, u). \end{array} \right\} \quad (5.11)$$

3. Last step: (5.7) has now been reduced to

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = (\ln m_3)_{,3} - \frac{d}{d\tau}(\dot{v}^{-1}) \\ \text{with (5.6), identically in } a_K. \end{array} \right\} \quad (5.12)$$

With $0 = \dot{S} = S_{,A} \dot{x}^A + S_{,3} \dot{v}$, (5.12) can be rewritten into

$$S_{,AB} = \partial_3 \frac{S_{,A} S_{,B}}{S_{,3}} + \frac{S_{,A} S_{,B}}{S_{,3}} \partial_3 \ln m_3, \quad (5.13)$$

whose integrability conditions read:

$$0 = S_{,A[B C]} = S_{,3}^{-1} S_{,A} S_{,[B} \partial_{C]} \partial_3 \ln m_3 + 0(a_K a_L a_M). \quad (5.14)$$

They must hold identically in a_K ; together with (5.11) and (5.8) this leads to

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1 = -y g(u) + j_1(u) l(v, u) + n_1(u) \\ m_2 = x g(u) + j_2(u) l(v, u) + n_2(u) \\ m_3 = -[j_A(u) x^A - j_3(u)] l_{,3}(v, u). \end{array} \right\} \quad (5.15)$$

We now use $l(v, u)$ as the new variable \bar{v} ; [this is possible because of $m_3 \neq 0$, compare (5.1)]. As none of the earlier assumptions is violated by this gauge, (5.15) holds with v instead of $l(v, u)$. The plane and geodesic coverings are then given by (5.2) with

$$S = v + a_K x^K, \quad (5.16)$$

compare (5.13), and all conditions of plane-frontedness are satisfied.

4. In order to show that (5.1), (5.15)* are the announced N -fields we simplify m_a by means of the gauges (3.8). In this process we make use of the fact that (5.15) are form-invariant under the restricted class, for which f in (3.8) is linear in x, y , and $|\partial_z F| = 1$; and also form-invariant

* With $p = 1$.

under the scale changes $\bar{v} = vk(u)$; (because all presuppositions are form-invariant under this class).

a) $j_A = 0$. In this case $d\bar{v} = j_3(u) dv$ leads to $m_3 = 1$, and g and n_A can be gauged away by III. We therefore arrive at (3.9) with $b = 0$.

b) $j_1^2 + j_2^2 \equiv k^2 > 0$. The succeeding gauges

1. $j_A(u) x^A - j_3(u) = k\bar{x}, \quad kv = \bar{v} (\Rightarrow \bar{j}_1 = 1, \bar{j}_2 = 0)$
2. $v - \gamma g(u) = \bar{v} \quad (\Rightarrow \bar{g} = 0)$
3. $v + n_1(u) = \bar{v} \quad (\Rightarrow \bar{n}_1 = 0)$
4. $\gamma + n_2(u) = \bar{\gamma} \quad (\Rightarrow \bar{n}_2 = 0)$

transform (5.15) into

$$G = |dz|^2 + 2du(vdx - xdv + \frac{1}{2}Hdu). \quad (5.17)$$

From here the canonical form (3.12) with $c = 0$ is reached by the transformation $-xv = \bar{v}$ [which destroys the form (5.16) of the eikonal function]. This remark finishes the proof.

The author is indebted to the members of Professor P. JORDAN's theoretical seminar at Hamburg, especially to Dr. J. EHLERS, for many clarifying discussions. Special thanks are due to Dr. I. ROBINSON whose advice in the beginning of this work was of essential help. Likewise Dr. A. TRAUTMAN's unpublished formulae for the Ricci tensor are gratefully acknowledged. This work was supported by the Bundesatomministerium and by the Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz.

Aus dem Labor für Technische Physik der Technischen Hochschule München

Hyperfeinstrukturaufspaltung von rückstoßfreien γ -Linien: II. Das 8,42 keV-Niveau in Tm^{169}

Von

M. KALVIUS, P. KIENLE, K. BÖCKMANN und H. EICHER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 20. Februar 1961)

Es wurde die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption in dem 8,42 keV-Niveau von Tm^{169} beobachtet. Durch Messung der Resonanzabsorption als Funktion der Doppler-Verschiebung zwischen dem Emittor und Absorber wurde eine Hyperfeinstrukturaufspaltung der 8,42 keV- γ -Linie durch die Felder der paramagnetischen Ionen in den Oxydkristallen gefunden.

In Fortsetzung der Untersuchungen¹, mit Hilfe der rückstoßfreien Resonanzfluoreszenz (Mößbauer-Effekt)² die Hyperfeinstrukturaufspaltung von Kern-Niveaus zu messen, wurde jetzt der 8,42 keV-Übergang in Tm^{169} untersucht. Derartige Messungen wurden bisher in den meisten Fällen in Fe^{57} ³ und Sn^{119} ⁴ vorgenommen.

Der von HATCH und BOEHM⁵ durch Messung der M-Konversions-Elektronen gefundene 8,42 keV-Übergang in Tm^{169} wurde von ihnen als Zerfall des ersten angeregten Zustandes ($I = 3/2 +$) in den Grundzustand ($I = 1/2 +$), vorwiegend durch $M1$ -Strahlung, klassifiziert. Da Konversion nur in der M -, N - und höheren Schalen stattfinden kann, war eine Grenze für den Konversionskoeffizienten mit $\alpha = 100^*$ gegeben. Somit schien die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit sowie der Resonanz-Querschnitt noch genügend groß, ein Kernresonanz-Experiment durchzuführen, obwohl die γ -Strahlung nicht direkt nachgewiesen werden

* Nach neueren Messungen von CHARPAK und SUZOR⁶ lauten die Konversionskoeffizienten: $\alpha_M + \alpha_N = 106 \pm 6$.

¹ MÖSSBAUER, R. L., F. W. STANEK u. W. H. WIEDEMANN: Z. Physik **161**, 388 (1961).

² MÖSSBAUER, R. L.: Z. Physik **151**, 124 (1958). — Naturwissenschaften **45**, 538 (1958). — Naturforsch. **14a**, 211 (1959).

³ Siehe z. B. S. S. HANNA, I. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G. I. PERLOW, R. S. PRESTON and D. H. VINCENT: Phys. Rev. Letters **4**, 177 (1960).

⁴ Siehe z. B. S. S. HANNA, L. MEYER-SCHÜTZMEISTER, R. S. PRESTON and D. H. VINCENT: Phys. Rev. **120**, 2211 (1960).

⁵ HATCH, E. N., and F. BOEHM: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **2**, 1, 390 (1956).

⁶ CHARPAK, G., et F. SUZOR: J. Phys. Radium **20**, 513 (1959).

konnte, da sie von dem L -Röntgen-Strahlungsuntergrund überdeckt wird. Die Halbwertszeit des 8,42 keV-Niveaus wurde elektronisch zu $(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ sek⁷ gemessen, was einer Linienbreite von $1,3 \cdot 10^{-7}$ eV entspricht. Es ist daher zu erwarten, daß die Linienbreite, anders als bei Fe⁵⁷, nicht mehr klein gegen eine mögliche Hyperfeinstrukturaufspaltung ist.

Der 8,42 keV-Zustand des Tm¹⁶⁹ wird beim Zerfall sowohl von Yb¹⁶⁹ wie von Er¹⁶⁹ her populiert, im letzteren Fall tritt weniger störende γ -Strahlung auf. Wir haben unsere Versuche daher mit Er¹⁶⁹ als Strahler ausgeführt. In Vorversuchen wurde Tm₂O₃ als innerer Wandbelag eines Zählrohrs verwendet und die Resonanzabsorption durch die ins Zählrohr austretenden Konversionselektronen nachgewiesen. Es konnte so die Resonanzfluoreszenz gefunden werden, jedoch ließen sich mit einem üblichen Transmissionsexperiment höhere Meßeffekte erzielen, so daß auf dieses Verfahren zurückgegriffen wurde. Die Quelle bestand aus 3 mg/cm² natürlichem Er₂O₃, welches in einem Fluß von $2 \cdot 10^{13}$ n/cm² sek bestrahlt und anschließend 5 Std bei 1000° C unter Luftatmosphäre getempert worden war. Ihre Strahlung durchlief einen Tm₂O₃-Absorber, dessen Dicke 14 mg/cm² betrug, das ist etwa das 15fache des für Absorption in Linienmitte auf $1/e$ im Falle einer unaufgespaltenen Linie berechneten Wertes. Der Nachweis des transmittierten Strahlungsanteiles erfolgte in einem Argon-Proportionalzählrohr, aus dessen Impulsspektrum mit einem Einkanal Diskriminator der Bereich der L -Röntgenstrahlung zusammen mit der 8,42 keV-Linie ausgewählt wurde. Die Bewegung des Absorbers erfolgte bei den Hauptmessungen sinusförmig, wobei durch einen Vielkanalanalysator 128 Geschwindigkeitsbereiche mit jeweils gleicher Meßzeit ausgemessen wurden. Um den Fehler durch Schwankungen der Elektronik kleinzuhalten, erfolgte die Speicherung der Impulse abwechselnd eine Periode der Absorberbewegung lang in den Kanälen 1 bis 128 oder 129 bis 256, wobei während der Speicherung in der zweiten Hälfte zusätzlich die Quelle durch einen Lautsprecher sinusförmig mit einer maximalen Geschwindigkeit von 50 cm/sek bewegt, und so die Resonanz sicher zerstört wurde. Aus dem Quotienten der in sich entsprechenden Kanälen der beiden Hälften gespeicherten Impulszahlen erhält man direkt die Resonanzabsorption.

Den Verlauf der Transmission der γ -Strahlung um 8 keV der Er¹⁶⁹-Quelle durch den Resonanzabsorber als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber zeigt Fig. 1. Zusätzliche Messungen wurden im Geschwindigkeitsbereich zwischen 10 und 30 cm/sek durchgeführt. Man entnimmt der Fig. 1 folgendes:

⁷ BEEKHUIS, H., u. H. DE WAARD: Physica, Haag **24**, 767 (1958).

1. Die Transmissionskurve zeigt innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 1,5\%$ eine Resonanzabsorption bis zu einer Absorbergeschwindigkeit von etwa $v = 10$ cm/sec. Dies entspricht einer Energieverschiebung von $2,8 \cdot 10^{-6}$ eV ($= 680$ MHz), d.i. etwa 20mal die elektronische gemessene Linienbreite. Zwischen 10 und 30 cm/sec Absorbergeschwindigkeit konnte keine 3^0_{00} überschreitende Resonanzabsorption gefunden werden.

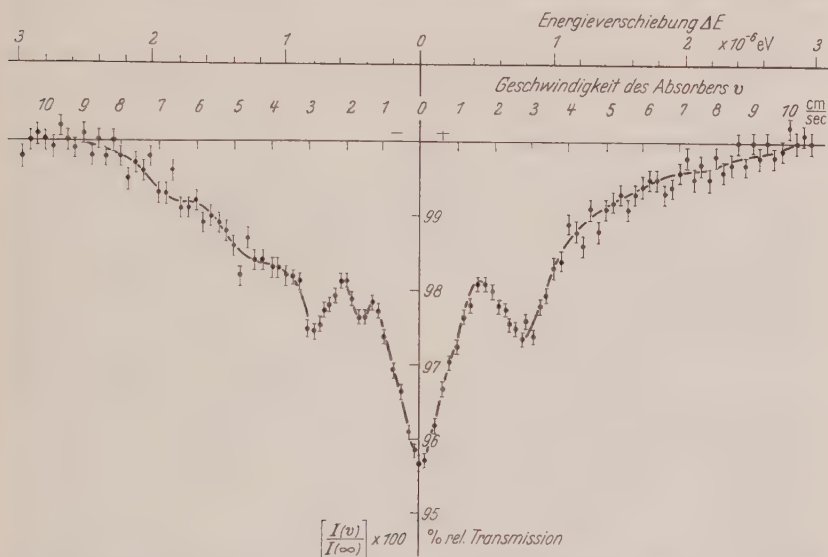


Fig. 1. Transmission der 8,42 keV γ -Strahlung einer Er_2O_3 -Quelle durch einen 14 mg/cm^2 Tm_2O_3 -Absorber als Funktion der Relativgeschwindigkeit v zwischen Quelle und Absorber. Positive Geschwindigkeit bedeutet, daß sich Quelle und Absorber aufeinander zu bewegen. Eine Korrektur auf den Röntgenuntergrund ist nicht vorgenommen

2. Die maximale Absorption tritt bei ruhendem Absorber auf; die durchgelassene Strahlung besitzt in diesem Falle 95,6% der Intensität bei schnell bewegtem Absorber.

3. Neben der Hauptlinie bei $v = 0$ erkennt man deutlich zwei weitere Linien etwa halber Intensität, die, symmetrisch um $v = 0$, Maxima bei $v = \pm 2,9$ cm/sec zeigen. Diese drei Linien erweisen sich als etwa doppelt so breit wie nach der aus der elektronischen Messung berechneten Breite zu erwarten wäre. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß bei einer Messung mit einer Er_2O_3 -Quelle und einem sehr dünnen Thuliummetallabsorber (etwa 2 mg/cm^2) ein bisher noch nicht ganz gesichertes Aufspaltungsbild gefunden wurde, welches aus gut trennbaren Linien zusammengesetzt ist, deren Breite etwa $0,25$ cm/sec betrug. Dies entspräche einer Lebensdauer von knapp 10^{-8} sek.

4. Das weitere Aufspaltungsbild zeigt eine Asymmetrie zu $v = 0$. Abgesehen von einer bei $v = -1,5$ cm/sec (das negative Vorzeichen

bedeutet, daß sich Quelle und Absorber voneinander entfernen) angeordneten Linie, ist bei der vorliegenden Meßgenauigkeit keine Struktur mehr auflösbar.

Diskussion

Ebenso wie die Oxyde von Holmium und Erbium bildet auch das Thulium-Oxyd einen Kristall der Klasse T_h^7 . Wie schon in der vorausgehenden Arbeit¹ beschrieben, sitzen dann ein Viertel aller Thuliumionen auf Gitterplätzen mit dreizähliger Umgebungssymmetrie, während die restlichen Thuliumionen auf Gitterplätzen mit zweizähliger Umgebungssymmetrie eingebaut werden. Im kristallelektrischen Feld spaltet der Elektronengrundzustand 3H_6 der Konfiguration $4f^{12}$ des freien Tm^{3+} -Ions entsprechend der Umgebungssymmetrie auf⁸. Infolge der geraden Elektronenzahl wird bei zweizähliger Umgebungssymmetrie die Entartung der Elektronenterme bezüglich aller Quantenzahlen im Kristall aufgehoben, während bei höherer Umgebungssymmetrie auch mehrfach entartete Terme auftreten. Dies hat zur Folge, daß für die Thuliumionen an Gitterplätzen mit zweizähliger Umgebungssymmetrie in jedem Elektronenzustand einzeln die magnetische Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Kernes in erster Näherung verschwindet⁹. Man erhält in diesem Fall nur eine Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten am Kernort mit dem Kernquadrupolmoment. Die Spins der beiden Zustände von Tm^{169} , zwischen denen der betrachtete Übergang stattfindet, sind $1/2$ und $3/2$. Es kann also für drei Viertel aller Thuliumionen im Kristall nur der angeregte Kernzustand in zwei Niveaus aufspalten. Die Größe dieser Aufspaltung ist für jeden einzelnen der Elektronenterme verschieden. Für das restliche Viertel aller Tm^{3+} -Ionen sollte man entsprechend der dreizähligen Umgebungssymmetrie eine Überlagerung von magnetischer und elektrischer Aufspaltung erhalten. Für einen $M1$ -Übergang erhält man im Grundzustand des Kernes zwei Terme, in angeregtem Zustand vier Terme, zwischen denen insgesamt sechs verschiedene γ -Übergänge möglich sind. Vorausgesetzt ist bisher stets, daß nach dem β^- -Zerfall des Erbioms die Elektronenhülle sich schnell genug in die Hülle des Thuliumions umordnet.

Angeichts der geschilderten Situation liegt es nahe, die beiden Absorptionsmaxima bei $v = 2,9$ cm/sek durch die gegenseitige Verschiebung des Aufspaltungsbildes der Kerne von Tm^{3+} -Ionen mit zwei-

⁸ Zur Aufspaltung von Elektronentermen in Kristallen vgl. die Arbeiten von H. BETHE, Ann. Physik (5) **3**, 133 (1929), und K. H. HELLWEGE, Ann. Physik (6) **4**, 97 (1948).

⁹ Das Verschwinden der magnetischen Wechselwirkung läßt sich mit Hilfe der bei K. H. HELLWEGE, Ann. Physik (6) **4**, 127 (1948), angegebenen Wellenfunktionen leicht berechnen; vgl. auch H. BETHE, Z. Physik **60**, 218 (1930).

zähliger Umgebungssymmetrie zu deuten. Die Aufspaltung von 2,9 cm/sek entspräche dann einer Quadrupolwechselwirkungsenergie $W_Q = 200$ MHz. Wegen der C₂-Symmetrie um das betrachtete Thuliumion, ergibt sich am Kernort für die Komponenten des Feldgradienten unter Annahme eines inneren Quadrupolmomentes $Q_0 = 7,5 \text{ b}^{10}$ folgende Beziehung:

$$V_{zz} (1 + (\eta^2/3))^{\frac{1}{2}} = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2.$$

Dabei stellt

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

den Asymmetrieparameter dar; die x -Achse wurde so gewählt, daß $V_{xy} = 0$ ist, die z -Achse fällt mit der Symmetrieachse zusammen.

Bei dieser Erklärung für die Linien bei $v = \pm 2,9$ cm/sek ist angenommen, daß die Spinkorrelationszeiten klein sind; außerdem schiebt man die Ursache für die Asymmetrie und den in seiner Struktur nicht aufgelösten Untergrund auf die Thuliumkerne in der anderen Gitterposition, deren Aufspaltung in Quelle und Absorber verschieden sein kann, da dort die magnetische Wechselwirkung der Thuliumionen mit ihren Erbium- bzw. Thuliumnachbarn eine Rolle spielt.

Zur Frage der scheinbaren Verbreiterung der Linien gegenüber der aus der elektronischen Messung gewonnenen Breite ist zu sagen, daß auf Grund des bisher nicht deutbaren Anteils des Aufspaltungsbildes und der Messung mit dem dünnen Thuliummetallabsorber die bei der vorliegenden Kombination von Quelle und Absorber beobachteten Maxima aus mehreren nicht aufgelösten schmalen Linien bestehen können.

Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ möchten wir für die Anregung und die Förderung dieses Experimentes danken. Herr G. SCHNELL half uns beim Bau der Meßapparatur. Die Herren D. DORNIER, O. SCHULT, H. HOHMANN, F. STANEK und F. WUNDERLICH unterstützten uns bei den Messungen. Ihnen allen, sowie Herrn Professor J.K. MAJOR, sei für ihre Hilfe vielmals gedankt.

¹⁰ OLESEN, M.C., and B. ELBEK: Nuclear Phys. **15**, 134 (1960).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München

Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten*

Von

WULF STEINMANN

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Januar 1961)

Die von FERRELL 1958 vorhergesagte Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Metallfolien wurde experimentell an Ag-Schichten gefunden: Bei Durchstrahlung mit 25 keV-Elektronen tritt eine für Ag charakteristische Fluoreszenzstrahlung auf mit einer ziemlich scharfen Linie bei $3300 \pm 100 \text{ \AA}$ und einem nach längeren Wellen anschließenden Kontinuum. Die Schichtdickenabhängigkeit der Linie zeigt den von FERRELL für die Plasmastrahlung berechneten Verlauf. Die Wellenlänge der Linie entspricht der aus den optischen Konstanten berechneten Plasmafrequenz. Messungen der Elektronen-Energieverluste an denselben Schichten ergaben einen etwas kleineren Wert für die Plasmonen-Energie. Die Abweichung wird vermutlich durch die Lage der Verlustlinie auf der Flanke der Primärlinie verursacht, wie eine Abschätzung der Untergrundkorrektur zeigte.

1. Problemstellung

Ein Elektronenstrahl, der an einem Festkörper unelastisch gestreut worden ist, zeigt ein für den Streuer charakteristisches Energieverlust-Spektrum: Gewisse Verlustwerte in der Größenordnung 10 eV und Vielfache davon treten bevorzugt auf, manchmal in Form von ziemlich scharfen Verlustlinien, deren Halbwertsbreite kaum größer als die der Primärverteilung ist. Diese Erscheinung wurde zum erstenmal von RUDBERG¹ systematisch erforscht, der das Spektrum an Festkörperoberflächen reflektierter Elektronen untersuchte. RUTHEMANN² fand denselben Effekt an Elektronen, die eine dünne Schicht durchstrahlt hatten. Seither sind zahlreiche experimentelle Untersuchungen dieses Phänomens erschienen. Es gibt auch schon zusammenfassende Darstellungen mit ausführlichen Literaturhinweisen^{3–6}.

* D. München 1960. Vorgetragen auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 [Phys. Verh. **11**, (9), 168 (1960)]. Kurze Mitteilung: Phys. Rev. Letters **5**, 470 (1960).

¹ RUDBERG, E.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **127**, 411 (1930).

² RUTHEMANN, G.: Ann. Phys. (6), **2**, 113 (1948).

³ MARTON, L., J. B. LEDER and H. MENDLOWITZ: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. VII, p. 183. New York: Acad. Press 1955.

⁴ MARTON, L.: Rev. Mod. Phys. **28**, 172 (1956).

⁵ FRIEDMANN, H.: Fortschr. Phys. **5**, 51 (1957).

⁶ POWELL, C. J., and J. B. SWAN: Phys. Rev. **115**, 869 (1959).

Als Erklärung des Phänomens bot sich zunächst in Analogie zum Franck-Herzt-Versuch ein Interbandübergang an⁷. Danach sollte die gesamte Verlustenergie eines Strahlelektrons einem einzelnen Elektron im Festkörper übertragen werden, das dadurch in ein höheres Band gelangen würde. Wenn diese Hypothese gesichert wäre, könnte man mit Hilfe der Verlustspektren die Bandstruktur des Streuers untersuchen*.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit bietet die zuerst von BOHM und PINES entwickelte Plasmatheorie der Metallelektronen^{8,9}. Danach ist das freie Elektronengas der Metalle über den langreichweitigen Teil der Coulomb-Wechselwirkung zu longitudinalen Plasmaschwingungen mit der Eigenfrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \varrho e^2}{m}} \quad (1)$$

fähig, die nur die Dichte ϱ des Elektronengases als spezifische Bestimmungsgröße enthält. Die charakteristischen Energieverluste entsprechen einem Schwingungsquant $\hbar\omega_p$, für das sich der Name Plasmon eingebürgert hat. Die zunächst nur für Metalle gültige Theorie wurde später auch auf andere Festkörper erweitert^{9,10}.

Für einige Stoffe, insbesondere für Al und verwandte Metalle, stimmen die experimentell gefundenen und die aus der Plasmatheorie berechneten Verlustwerte recht gut überein, wenn man die Elektronendichte $\varrho = \sigma \cdot Z$ setzt, wo σ die mechanische Dichte und Z die chemische Valenz ist.

Bei vielen anderen Materialien lassen sich die Meßwerte jedoch nicht mit der Plasmatheorie deuten. Oft weiß man nicht, welchen Verlust man als Grundverlust der Plasmonenenergie zuordnen soll. Diese läßt sich vielfach auch nicht theoretisch angeben, weil unklar ist, welcher Wert für die Elektronendichte ϱ einzusetzen ist.

Auf der anderen Seite hat man versucht, durch Vergleich der Verlustspektren mit der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten die Theorie der Einzelanregung zu stützen¹¹. Hier sind z. B. gerade auch bei Al, bei dem die Plasmatheorie das Verlustspektrum befriedigend zu erklären vermag, Erfolge erzielt worden. Neuerdings sind Erklärungs-

* In manchen Fällen sind außer Interbandübergängen auch andere Prozesse denkbar, z. B. Exzitonen-Anregung in Alkalihalogeniden. Alle diese Prozesse sollen im folgenden unter dem Begriff Einzelanregung zusammengefaßt werden. Der Interbandübergang wird nur als Beispiel für eine Einzelanregung erwähnt.

⁷ RUDBERG, E., and J. C. SLATER: Phys. Rev. **50**, 150 (1936).

⁸ PINES, D.: Solid State Physics **1**, 367 (1955).

⁹ PINES, D.: Rev. Mod. Phys. **28**, 184 (1956).

¹⁰ NOZIÈRES, P., and D. PINES: Phys. Rev. **109**, 741, 762, 1062 (1958); **113**, 1254 (1959).

¹¹ LEDER, L. B., H. MENDLOWITZ and L. MARTON: Phys. Rev. **101**, 1460 (1956).

möglichkeiten für den Zusammenhang zwischen den charakteristischen Energieverlusten und den Röntgenabsorptionskanten auch im Rahmen der Plasmatheorie angegeben worden^{9,12}.

In dieser Situation wäre ein Experiment erwünscht, das eine Entscheidung zwischen den beiden theoretischen Ansätzen der Einzelanregung und der kollektiven Wechselwirkung gestattet. Es sind einige solche Experimente vorgeschlagen worden: WATANABE u. a.^{13,14,15} untersuchten die sich aus der Dispersionsformel für die Plasmaschwingungen ergebende Winkelabhängigkeit der Verlustgröße und fanden eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. TREDGOLD¹⁶ hat dann aber dieses Phänomen auch im Rahmen der Einzelanregungstheorie erklärt. Nach GABOR¹⁷ sollte der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Plasmaschwingungen in dünnen Schichten empfindlich von der Kohärenzlänge der Strahlelektronen, d.h. vom Grad ihrer Monochromasie abhängen. Eine experimentelle Überprüfung dieser Behauptung ist bisher noch nicht bekannt geworden. RITCHIE¹⁸ und FERRELL¹⁹ haben Einwände gegen die Theorie von GABOR erhoben.

Ein einwandfreier experimenteller Beweis, daß ein bestimmter Verlust durch Plasmaschwingungen hervorgerufen wird, konnte bisher noch in keinem Fall erbracht werden. Das liegt einerseits an den zum Teil erheblichen meßtechnischen und präparativen Schwierigkeiten, zum anderen daran, daß die Theorien noch nicht weit genug entwickelt sind um Aussagen zu liefern, die sich klar voneinander unterscheiden und experimentell einfach und sicher zu überprüfen sind.

FERRELL¹⁹ hat nun einen neuen Weg vorgeschlagen. Während bisher die gestreuten Elektronen untersucht wurden, um Aufschluß über die Art der Wechselwirkung zu erhalten, sollte nach FERRELL versucht werden, die im Festkörper absorbierte Energie weiter zu untersuchen. Er konnte zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen die Plasmonen im Festkörper Strahlung nach außen abgeben können. Andererseits ist natürlich auch ein strahlender Interbandübergang eines angeregten Einzelektrons denkbar. Eine Untersuchung der Strahlung sollte aber eine Entscheidung zwischen Einzelanregung und kollektiver Wechselwirkung erlauben, wie im nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird. Darin wäre diese Methode der Energieverlustmessung also überlegen. Außerdem würde eine Wellenlängenmessung die Verlustgröße

¹² SOBELMAN, I. I., u. E. L. FEINBERG: J. Exp. Theor. Phys. **34**, 494 (1958).

¹³ WATANABE, H.: J. Phys. Soc. Japan **11**, 112 (1956).

¹⁴ MEYER, G.: Z. Physik **148**, 61 (1957).

¹⁵ FERT, CH., u. F. PRADAL: C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 666 (1959).

¹⁶ TREDGOLD, R. H.: Physica, Haag **22**, 1219 (1956).

¹⁷ GABOR, D.: Phil. Mag. **1**, 1 (1956).

¹⁸ RITCHIE, R. H.: Phys. Rev. **106**, 874 (1957).

¹⁹ FERRELL, R. A.: Phys. Rev. **111**, 1214 (1958).

direkt bestimmen, während sie durch den Energieverlust als kleine Differenz zweier großer Werte, der Elektronenenergie vor und nach der Wechselwirkung, gemessen wird.

Die vorliegende Arbeit hatte die experimentelle Prüfung dieser theoretischen Vorhersagen zum Ziel. Bevor darüber berichtet wird, sollen im nächsten Abschnitt die in diesem Zusammenhang wichtigen Aussagen der Theorie von FERRELL und verwandter Arbeiten kurz dargestellt werden.

2. Aussagen der Theorie

Strahlung ist von beschleunigter elektrischer Ladung zu erwarten. In einem unendlich ausgedehnten Elektronengas führen die Plasmaschwingungen zu fortschreitenden Dichtewellen, in denen sich die Ladungsverteilung mit konstanter Phasengeschwindigkeit bewegt. In diesem Fall können also die Plasmonen ihre Energie nicht abstrahlen. An den Grenzflächen werden die Plasmawellen reflektiert. Dabei tritt eine Beschleunigung der Ladung auf. Ob Plasmaschwingungen elektromagnetische Strahlung emittieren, hängt entscheidend von den Randbedingungen, also von der Probenform ab. FERRELL¹⁹ zeigt, daß es in einer dünnen Schicht einen Schwingungsmodus gibt, bei dem die Ladung zwischen den beiden Oberflächen hin und her oszilliert. In diesem Fall, der einer ebenen Anordnung von Hertzischen Dipolen entspricht, sollte eine Strahlung der Plasmafrequenz emittiert werden. Voraussetzung dafür ist die richtige Schichtdicke. FERRELL gibt folgende Formel für die totale Photonenausbeute pro einfallendem Elektron an:

$$Y = C \cdot \frac{\sin^2 \frac{\pi d}{\lambda_{ex}}}{\frac{\pi d}{\lambda_{ex}}}$$

Hierin ist d die Schichtdicke, C eine Größe, die nicht von d abhängt und $\lambda_{ex} = \lambda_p \frac{v}{c}$, wo v die Geschwindigkeit der Strahlelektronen, c die Lichtgeschwindigkeit und $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$ die Plasmonenwellenlänge ist. In Fig. 1 ist $Y(d)$ gegen d aufgetragen. Man erkennt, daß praktisch nur im Bereich zwischen $d = 0,2 \lambda_{ex}$ und $d = 0,6 \lambda_{ex}$ eine merkliche Photonenausbeute zu erwarten ist. Für das Maximum bei $d = 0,37 \lambda_{ex}$ errechnet FERRELL eine Ausbeute von etwa 1 Promille. Um bei dieser geringen Ausbeute noch eine nachweisbare Photonenintensität zu erhalten, muß man bei den Experimenten darauf achten, in dem angegebenen Schichtdickenbereich zu bleiben. Andererseits stellt diese eigentümliche Schichtdickenabhängigkeit der Intensität ein Kriterium für die Plasmastrahlung dar, das sie von der Strahlung eines angeregten Einzelelektrons unterscheidet. Insbesondere die Abnahme der Intensität mit steigender

Schichtdicke ist bei der letztgenannten Strahlung als einem reinen Volumeneffekt nicht zu erwarten; auch Interferenzen können nicht zu dieser Schichtdickenabhängigkeit führen, weil hier die Schichtdicken klein gegen die Wellenlänge sind. FERRELL gibt als weiteres Merkmal zur Unterscheidung von der Interbandstrahlung die Winkelverteilung der Intensität und der Linienbreite an. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, da in der vorliegenden Arbeit die Winkelabhängigkeit nicht gemessen wurde.

Entscheidend für das Experiment ist neben der Intensität die Wellenlänge der Strahlung. Sie sollte gleich der Plasmawellenlänge sein.

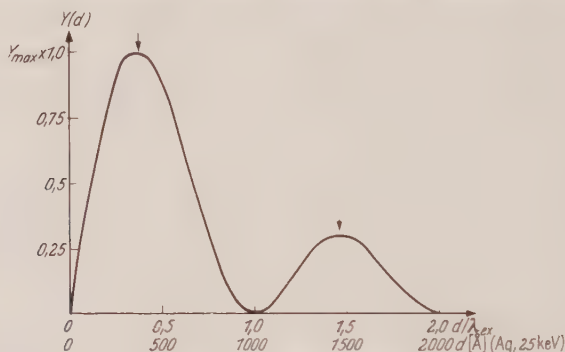


Fig. 1. Photoneausbeute Y in Abhängigkeit von der Schichtdicke d und λ_{ex} . Untere Skala: speziell für Ag-Schichten und 25 keV-Elektronen

Bei den meisten Materialien liegen die Plasmonenenergien zwischen 10 und 20 eV. Das bedingt ein Arbeiten in dem experimentell schwer zugänglichen Bereich des Vakuum-UV von einigen hundert Å. Zum Beispiel zeigte sich bei dem Versuch, die Winkelabhängigkeit der Strahlung von Al-Folien zu messen, daß die gleichzeitig auftretende Röntgenstrahlung die gesuchte Plasmastrahlung überdeckt. Diese Störstrahlung ließe sich nur mit einem Vakuumspektrographen von der Plasmastrahlung trennen, da es für diesen Spektralbereich keine Filter gibt. Um mit einer Quarzoptik arbeiten zu können, muß man Stoffe mit kleinerer Plasmafrequenz, d.h. geringerer Dichte und Valenz wählen. Hier kommen praktisch nur die Alkalimetalle in Betracht. Für Na ist nach Formel (1) $\lambda_p \approx 2100$ Å; der günstige Schichtdickenbereich für 25 keV-Elektronen liegt zwischen 200 und 300 Å. So dünne Na-Schichten sind aber, wie Vorversuche ergaben, bei den in elektronenoptischen Apparaturen noch ohne größeren Aufwand erreichbaren Vakua von einigen 10^{-6} Torr nicht mehr genügend beständig. Außerdem können Na-Schichten natürlich nicht freitragend hergestellt werden; Trägerfolien aus Formvar oder Al_2O_3 emittieren aber bei Elektronenbeschuß ebenfalls eine Strahlung in dem interessierenden Spektralbereich.

Diese Schwierigkeiten kann man nach einem Hinweis von FERRELL²⁰ vermeiden, wenn man Ag-Schichten verwendet, um die Plasmastrahlung nachzuweisen. In Ag sind Plasmonen mit einer Energie von 3,75 eV entsprechend einer Wellenlänge von 3300 Å zu erwarten, wie FRÖHLICH und PELTZER²¹ gezeigt haben. Diese Aussage folgt allerdings nicht aus Formel (1), mit der man für Ag eine Plasmonenenergie von 9 eV findet, wenn man die Elektronendichte aus der chemischen Valenz ($Z - 1$) berechnet, sondern erst aus einer Formulierung der Plasmatheorie, bei der der Zusammenhang mit den optischen Konstanten sichtbar wird. Die Drudesche Theorie der optischen Konstanten der Metalle liefert für kurze Wellenlängen die folgende Formel von ZENER für die Dielektrizitätskonstante eines freien Elektronengases²²:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi \rho e^2}{m \omega^2}. \quad \text{Das läßt sich auch schreiben: } \varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2)$$

Die Plasmafrequenz ω_p ist also identisch mit der kritischen Frequenz ω_c der Drudeschen Theorie. Diese ist dadurch ausgezeichnet, daß für $\omega < \omega_c$ der Brechungsindex $n = 0$ und der Absorptionskoeffizient $k > 0$ ist, das Metall also reflektiert, während für $\omega > \omega_c$ $n > 0$ und $k = 0$, das Metall also transparent ist. Diese Aussagen der Drudeschen Theorie sind bekanntlich an Alkalimetallen bestätigt worden²³. Die aus den dort gefundenen kritischen Frequenzen berechneten Plasmonenenergien wurden bei Na auch durch Energieverlust-Messungen bestätigt²⁴. Neuerdings wurde auch die Transparenz und Reflektivität z. B. von Al im Vakuum-UV gemessen²⁵. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den Werten der Energieverluste. Die Plasmafrequenz eines Metalls kann also aus der Gl. (2) durch die Bedingung $\varepsilon = 0$, d. h. $n = k$ bestimmt werden. Wie Fig. 2 zeigt, ist diese Bedingung für Ag bei 3300 Å erfüllt. Nach FERRELL²⁰ ist das schon hinreichend für das Auftreten von Plasmastrahlung aus einer dünnen Schicht: „Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der, daß der elektrische Polarisationsvektor gleich dem elektrischen Feldvektor dividiert durch -4π ist. In diesem Fall ist die induzierte Oberflächenladung gerade ausreichend, um das elektrische Feld aufzubauen, das für die Schwingung notwendig ist. Daher ist kein äußeres Feld nötig, um die Schwingung aufrechtzuerhalten.“

Während bei den Alkalimetallen die gemessene Frequenzabhängigkeit der optischen Konstanten nahezu ideal durch die Gl. (2) wieder-

²⁰ FERRELL, R. A.: Private Mitteilung.

²¹ FRÖHLICH, H., and H. PELTZER: Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 525 (1955).

²² Z. B. PARKER GIVENS, M.: Solid State Physics **6**, 313 (1958).

²³ WOOD, R. W.: Phys. Rev. **44**, 353 (1933).

²⁴ MARTON, L., and L. B. LEDER: Phys. Rev. **94**, 203 (1954).

²⁵ WALKER, W. C., O. P. RUSTGI and G. L. WEISSLER: J. Opt. Soc. Amer. **48**, 71, 1074 (1958).

gegeben wird, stimmen bei Ag die gemessenen und die theoretisch berechneten Werte nur qualitativ überein; quantitativ ergibt sich ein

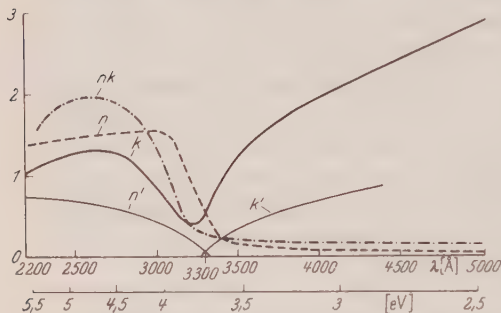


Fig. 2. Optische Konstanten von Ag. n und k : gemessene Kurven von MINOR²⁰, n' und k' : nach Gl. (2) berechnete Kurven. ($\lambda_p = 3300 \text{ \AA}$), $n' k' \approx 0$, $\epsilon = n'^2$ für $\lambda < \lambda_p$, $-\epsilon = k'^2$ für $\lambda > \lambda_p$)

sich durch das breite Maximum von nk zwischen 2000 und 3000 Å andeuten²²: „Diese Interbandübergänge lassen sich als effektive Oszil-

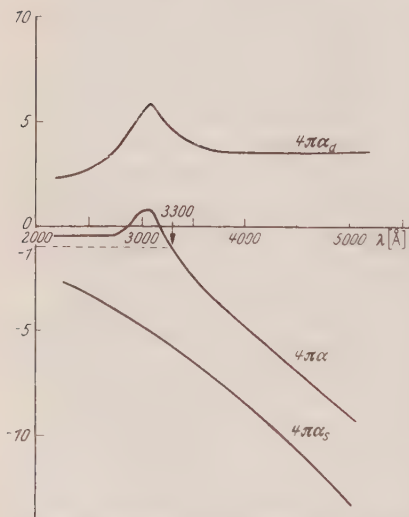


Fig. 3. Polarisierbarkeit der Elektronen in Ag. $4\pi\alpha = n^2 - k^2 - 1$, berechnet aus den Meßwerten von MINOR²⁰, $4\pi\alpha_s = \lambda^2/\lambda_p^2$, berechnete Polarisierbarkeit des 5s Elektrons (mit $\lambda_p = 1375 \text{ \AA}$, entsprechend $\hbar\omega_p = 9 \text{ eV}$). $4\pi\alpha_d = 4\pi(\alpha - \alpha_s)$, Polarisierbarkeit der übrigen Elektronen

latoren in der Kramers-Kronig-Dispersionsbeziehung behandeln. Für Frequenzen unterhalb der minimalen Anregungsenergie geben sie einen positiven Beitrag zur Polarisierung, wie jeder Oszillator, der unterhalb der Resonanzfrequenz erregt wird. Das wirkt der negativen Polarisierbarkeit der freien Leitungselektronen entgegen, die dadurch zum Teil aufgehoben wird. Ihre wirksame Dichte wird so auf 0,175 pro Atom herabgesetzt“^{20*}. Nimmt man an, daß zu der gemessenen Polarisierung die freien Leitungselektronen und die Interbandübergänge additiv beitragen, so ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte Frequenzabhängigkeit des Beitrags der Interbandübergänge. Diese zeigt in der Tat qualitative Überein-

Diese Tatsachen lassen sich durch die Interbandübergänge erklären, die sich durch das breite Maximum von nk zwischen 2000 und 3000 Å andeuten²²: „Diese Interbandübergänge lassen sich als effektive Oszil-

* Eine allgemeinere Darstellung dieser Betrachtungsweise gibt C. B. WILSON, Proc. Phys. Soc. Lond. **76**, 481 (1960).

²⁰ MINOR, R. S.: Ann. Phys. (4), **10**, 581 (1903). Anmerkung bei der Korrektur: vgl. auch PHILIPP, H. R., and E. A. TAFT: Phys. Rev. **121**, 1100 (1961).

stimmung mit dem einen Ast der entsprechenden Kurve bei einer Resonanzabsorption.

Auf Grund des Vorstehenden ist es naheliegend, den niedrigen Energieverlust an Ag von etwa 4 eV (s. Tabelle) als Plasmaverlust zu deuten. Eine weitere Stütze für diese Deutung ergibt sich aus einer Fortentwicklung der dielektrischen Theorie^{10, 21, 27}. Während nach Gl. (2) die Plasmafrequenz durch die Nullstelle des Realteils der Dielektrizitätskonstanten gegeben wird, ist hiernach der Wirkungsquerschnitt für Energieverluste proportional dem Kehrwert des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten. Ein diskreter Plasmaverlust ist dann zu erwarten, wenn diese Größe

$$\text{Im } \frac{1}{\varepsilon} = \frac{2n\hbar}{(n^2 + k^2)^2}$$

ein scharfes Maximum bei der Plasmafrequenz besitzt. Solche Maxima zeigen die Alkalimetalle bei den kritischen Wellenlängen und außerdem Ag bei 3300 Å²¹.

Wenn man Ag-Schichten geeigneter Schichtdicke mit Elektronen bestrahlt, sollte man also eine Plasmastrahlung mit der Wellenlänge 3300 Å feststellen können; die Intensität der Strahlung sollte entsprechend der in Fig. 1 dargestellten Kurve von der Schichtdicke abhängen. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich diese Aussagen experimentell bestätigen.

3. Experimentelle Methode

Die Meßanordnung zeigt Fig. 4. Das Objekt, eine Ag-Schicht von einigen hundert Å Dicke, wurde mit 25 keV-Elektronen durchstrahlt. Die gesuchte Photonenstrahlung wurde mit dem Spektrographen untersucht. Als Eintrittsspalt wirkte der Fleck des Elektronenstrahls auf der Schicht. Die Lage dieses Flecks relativ zum optischen System konnte sich von einer Bestrahlung zur anderen durch die Justierung des Elektronenstrahls etwas ändern und damit auch die Lage des Bildpunktes auf dem Film. Daher war eine Eichung des Spektrographen nicht möglich. Ein Fixpunkt im Spektrum mußte also durch Filterdifferenzmessungen gewonnen werden. Deshalb wurde der Spektrograph in doppelter Ausführung symmetrisch zum Elektronenstrahl angeordnet, so daß bei einer Bestrahlung mit zwei verschiedenen Filtern gemessen werden konnte.

Zur Registrierung wurde ein in dem interessierenden Spektralbereich besonders empfindlicher Röntgenfilm (Agfa SSS klar) verwendet. Die Prismen und Linsen bestanden aus Quarzglas (Suprasil Heräus Quarzschmelze). Die Prismen hatten

²⁷ FRÖHLICH, H.: Max-Planck-Festschr. 1958, S. 277. Berlin: VEB Deutscher Verl. d. Wissensch.

einen brechenden Winkel von 45° . Sie wurden unsymmetrisch angeordnet, der Einfallswinkel betrug 15° . Dadurch wurde eine größere Dispersion erreicht, die wegen des grobkörnigen Films und der kleinen Abmessungen nötig war. Das ganze System war zusammen mit der Blende 2 mechanisch fest montiert. Die Justierung

erfolgte beim Bau durch äußerst präzise Herstellung der Halterungen. Die Abbildung ist wegen der unsymmetrischen Prismenstellung stark astigmatisch. Um die Tiefenschärfe zu vergrößern, wurde hinter der Kollimatorlinse eine Blende von 5 mm Durchmesser angeordnet (in Fig. 4 nicht eingezeichnet).

Der Film konnte in Richtung der optischen Achse verschoben werden. Die Bildebene wurde in Eichversuchen an Luft ermittelt. Hierbei dienten als Lichtquellen Geißler-Röhren mit He und N_2 und als Eintrittsspalt eine Blende von 0,1 mm Durchmesser am gleichen Ort wie der strahlende Fleck auf der Ag-Schicht. In diesen Versuchen wurden auch die Dispersion und das Auflösungsvermögen bestimmt; letzteres ergab sich zu etwa 100 \AA zwischen 3200 und 3800 \AA .

Um sicher zu sein, daß die registrierte Strahlung ausschließlich von der Ag-Schicht herrührte, mußte verhindert werden, daß die Elektronen in Objektnähe auf andere Materialien auftrafen. Daher wurden Objektträger ohne Netz mit einer freien Öffnung von 0,5 mm verwendet, die von der Schicht freitragend überspannt wurde. Der Durchmesser des Strahls auf der Schicht betrug etwa 0,1 mm.

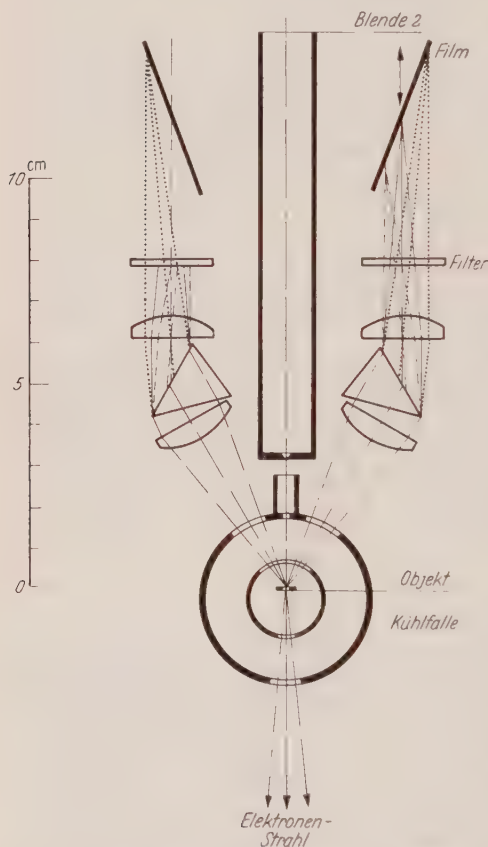


Fig. 4. Meßanordnung zur Untersuchung der spektralen Zusammensetzung der Strahlung von Ag-Schichten. Der Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und den optischen Achsen der Spektrographen beträgt 30° . Die kleine Brechung (etwa 5°) an der Vorderseite der Prismen ist zeichnerisch nicht berücksichtigt

Die freitragenden Ag-Schichten wurden in einer eigenen Aufdampfapparatur hergestellt. Das Vakuum vor dem Aufdampfen betrug 2 bis 3×10^{-6} Torr.

Die Schichtdicke wurde durch die Menge des verdampften Materials variiert und in einem Vielstrahlinterferenzmikroskop nach TOLANSKY gemessen. Die Schichten wurden auf mit Formvar überzogene Glasplatten und auf frisch gespaltene Steinsalzflächen aufgedampft. Im ersten Fall wurden sie in Dichloräthan, im

zweiten in Wasser abgelöst. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, daß die auf Steinsalz aufgedampften Schichten wesentlich grobkristalliner waren; auch bei den auf Formvar aufgedampften Schichten waren die Kristallite noch groß gegen die Schichtdicken.

Die auf die Objektträger präparierten Schichten wurden im Lichtmikroskop auf Verschmutzung, Falten und Löcher untersucht.

Während der langen Bestrahlung bei einem Vakuum von etwa 5×10^{-6} Torr bildete sich auf den Objekten eine Schmutzschicht aus, die wohl hauptsächlich aus Kohlenstoff bestand²⁸. Es schien wünschenswert, die Bildung dieser Schichten zu verhindern, weil auch von ihnen eine störende Strahlung zu vermuten war. Das wurde durch eine schon bewährte Anordnung erreicht⁶: Das Objekt wurde möglichst allseitig mit einem Metallschirm umgeben, der mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Diese Maßnahme setzte die Bekohlung wenigstens so weit herab, daß im Lichtmikroskop keine Spuren mehr festgestellt werden konnten, während nach gleicher Durchstrahlung ohne Kühlfalle ein deutlicher Fleck auf der Schicht zu sehen war.

Bei Verwendung einer üblichen Wolfram-Glühkathode war bei den langen Belichtungszeiten eine Störung durch das Kathoden-Streulicht zu befürchten. Deshalb wurde ausschließlich mit Oxydkathoden bei mäßiger Rotglut gearbeitet: Eine Aufschwemmung eines Pulvers von Erdalkali-Karbonaten in Amylacetat wurde auf die Spitze einer schwach geheizten Wolfram-Haarnadelkathode aufgebracht. Die Kathode wurde im Vakuum formiert. Sie war relativ unempfindlich gegen Belüftung. Die Lebensdauer reichte im Durchschnitt für zwei bis drei Bestrahlungen aus.

Mit einem Auffänger in Form eines abgeschirmten Faraday-Käfigs konnte der Strom des Primärflecks im Beugungsbild gemessen werden. Durch Vergleichsmessung mit einem Objekthalter ohne Folie wurde die Streuabsorption eliminiert und so aus dem Zeitintegral des Auffängerstroms die totale Durchstrahlungsdosis ermittelt als ein relatives Maß für die Belichtung des Films.

4. Meßergebnisse

Ein mit dieser Meßanordnung aufgenommenes Spektrum der Strahlung einer Ag-Schicht zeigt Fig. 5: An eine ziemlich scharfe Linie schließt sich nach längeren Wellen hin ein Kontinuum an, während auf der kurzwelligen Seite die Intensität steil auf Null abfällt. Die Linienbreite entspricht etwa dem apparativen Linienprofil. Das Spektrum war gut reproduzierbar und unabhängig davon, ob die Schichten auf Formvar oder auf Steinsalz aufgedampft worden waren. — Um festzustellen, ob diese Strahlung für Ag charakteristisch ist, wurden die Messungen mit Au-Schichten, die auf die gleiche Weise hergestellt worden waren, wiederholt. Dabei ließ sich mit gleicher Durchstrahlungsdosis noch

²⁸ LEISEGANG, S.: Handbuch der Physik, Bd. 33, S. 512. 1956.

keine Fluoreszenzstrahlung nachweisen. Bei etwa doppelt so starker Durchstrahlung wurde ein sehr schwaches Kontinuum ohne jede Linienstruktur mit nach kürzeren Wellenlängen allmählich abnehmender Intensität erkennbar.

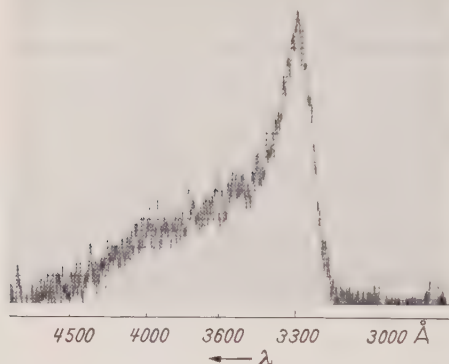


Fig. 5. Spektrum der Strahlung einer Ag-Folie (Photometerkurve). Schichtdicke 450 Å, Durchstrahlungsdosis 300 μ As. Die Skala wurde aus der Dispersionsbestimmung und den Filterdifferenz-Aufnahmen Fig. 6 gewonnen

Die Wellenlänge der Ag-Linie wurde durch Filterdifferenzmessungen bestimmt. Dazu wurde ein Satz von UV-Kantenfiltern verwendet (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz). Das Ergebnis zeigt Fig. 6: Die Wellenlänge der Linie beträgt danach 3300 ± 100 Å.

Zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob es sich um eine Plasmastrahlung

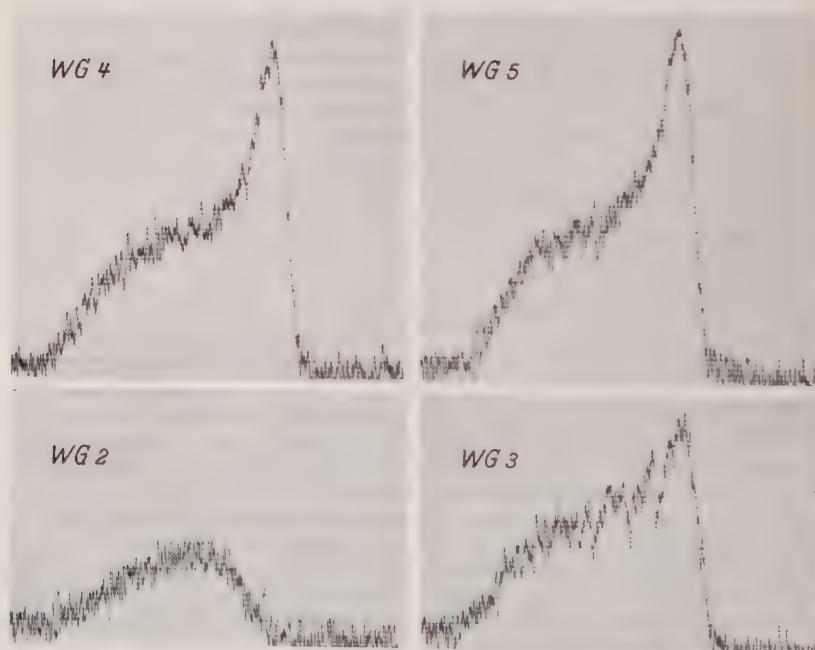


Fig. 6a. Zwei Filterdifferenzmessungen am Spektrum der Strahlung von Ag-Folien (WG 4/WG 2 und WG 5/WG 3) (Photometerkurven). Schichtdicke 350 Å, Durchstrahlungsdosis 600 μ As.

handelt, wurde die Schichtdickenabhängigkeit untersucht. Die in Fig. 7 dargestellten Ergebnisse lassen sich ohne weiteres mit der theoretischen

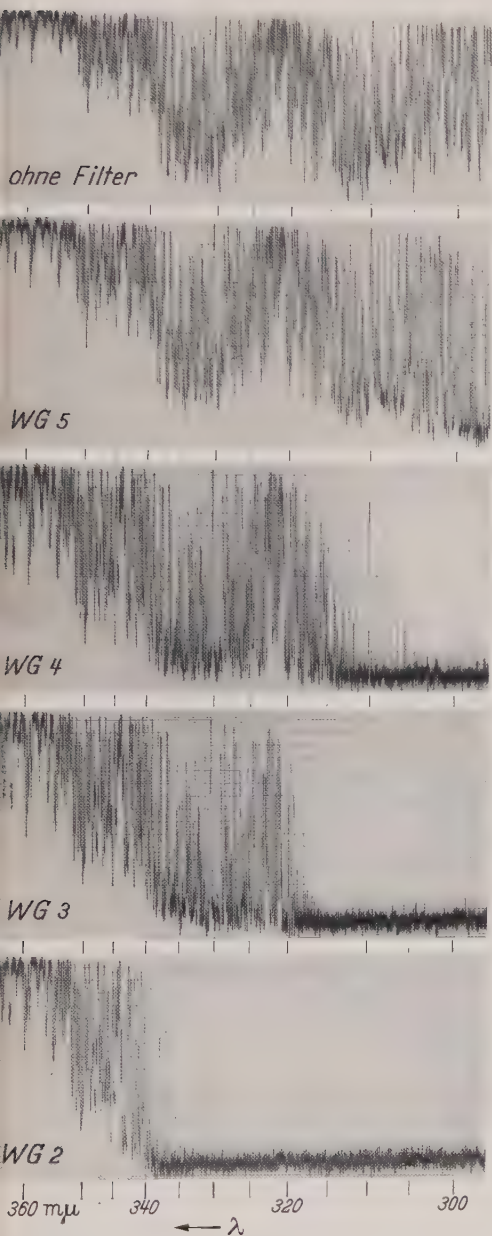


Fig. 6b

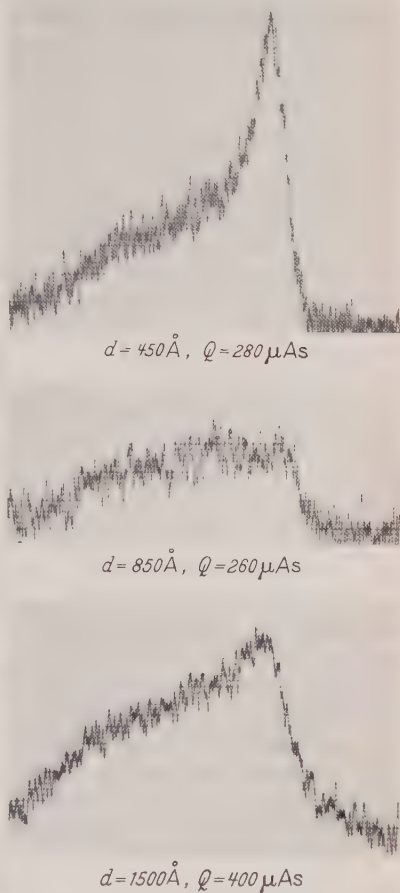


Fig. 7

Fig. 6b. Photometerkurven eines Fe-Bogenspektrums, aufgenommen mit einem Quarz-Spektrographen (Fuess 110 M) auf dem gleichen Film (Agfa SSS) mit verschiedenen Filtern zur Ermittlung der Kantenlagen. Man erkennt, daß die Linie im Ag-Spektrum von WG 2 nicht mehr durchgelassen, von WG 3 merklich und von WG 4 praktisch nicht mehr geschwächt wird. Daraus ergibt sich ihre Wellenlänge zu $3300 \pm 100 \text{ \AA}$

Fig 7. Photometerkurven von Spektren der Strahlung verschieden dicker Ag-Schichten. (d Schichtdicke, Q Durchstrahlungsdosis). Vgl. auch Fig. 1

Kurve (Fig. 1) deuten: Bei einer bestimmten Schichtdicke, deren Wert im Rahmen der Meßgenauigkeit auch quantitativ mit der Theorie übereinstimmt, verschwindet die Linie vollkommen, bei wesentlich dünneren Schichten ist sie scharf und intensiv, bei dickeren Schichten viel schwächer.

5. Diskussion

Existenz, Wellenlänge und Schichtdickenabhängigkeit der Linie in der Strahlung der Ag-Schichten stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Aussagen der Theorie überein. Diese Strahlung wird also offenbar durch Plasmaschwingungen in der Ag-Schicht erzeugt, da kein anderer bekannter Prozeß diese Schichtdickenabhängigkeit zeigen sollte.

Das Kontinuum weist diese Schichtdickenabhängigkeit nicht auf. Deshalb handelt es sich dabei jedenfalls nicht um Plasmastrahlung derselben Art wie die der Linie. Auch Interbandübergänge können nicht die Ursache dafür sein; sie sind in diesem Spektralbereich viel unwahrscheinlicher als jenseits der Linie, wie die nk -Kurve in Fig. 2 zeigt.

Die Form des Kontinuums hat gewisse Ähnlichkeit mit dem von BOERSCH, RADELOFF und SAUERBREY²⁹ gemessenen Spektrum der Übergangsstrahlung³⁰ an einer Ag-Oberfläche: Die Intensität steigt mit abnehmender Wellenlänge an und fällt dann plötzlich steil ab. Bei der Übergangsstrahlung wurde allerdings die Kante bei einer etwas größeren Wellenlänge gefunden; außerdem war dort der Anstieg der Intensität mit abnehmender Wellenlänge steiler. Ein quantitativer Vergleich der Intensitätsverteilung ist aber nicht möglich, weil die Übergangsstrahlung mit einem Photomultiplier gemessen wurde, während in der vorliegenden Arbeit die wegen der geringeren Strombelastbarkeit der Objekte wesentlich kleinere Intensität nur photographisch registriert werden konnte. Qualitativ läßt sich aber sagen, daß die für einen Vergleich notwendigen Korrekturen an den hier dargestellten Photometerkurven (Berücksichtigung der Schwärzungskurve und der Dispersion) einen steileren Anstieg, d.h. eine Annäherung der Ergebnisse liefern würde. Möglicherweise hat auch die Schichtdicke einen Einfluß auf die Form des Kontinuums. — Es deuten also gewisse Anzeichen darauf hin, daß es sich bei dem Kontinuum um eine Übergangsstrahlung handelt. Ob diese Vermutung zutrifft, müssen weitere Experimente erweisen.

Theoretisch scheint die Übergangsstrahlung mit der Plasmatheorie zusammenzuhängen: Sie wird erzeugt durch den Dipol, den das Strahlelektron mit seiner Bildladung bildet. Daher müßte sie sich mit der Oberflächenwelle der Plasmaschwingung erklären lassen. Auch an nur einer Oberfläche wird durch die Reflexion der Plasmawelle die gleichförmige Bewegung der Ladung unterbrochen. Die dabei entstehende Strahlung enthält aber nicht die Plasmafrequenz ω_p . Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene Plasmastrahlung der Frequenz ω_p wäre nach dieser Vorstellung ein Resonanzphänomen der Übergangsstrahlung, das durch die Kohärenz der Oberflächenwellen an der Ober- und Unterseite der Schicht entsteht. Eine kurze Notiz

²⁹ BOERSCH, H., C. RADELOFF u. G. SAUERBREY: Untersuchungen zum Lilienfeldleuchten. Vortrag auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 [Phys. Verh. **11**, (9), 169 (1960)].

³⁰ GINZBURG, V. L., u. I. M. FRANK: J. Exp. Theor. Phys. **16**, 15 (1946).

von PAFOMOV³¹ deutet in diese Richtung. Eine Bestätigung und Vertiefung dieser Vorstellungen muß einer eingehenden theoretischen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Plasmonen in Ag, deren Energie sich aus der Wellenlängenmessung der Linie zu $3,75 \pm 0,1$ eV ergibt, müssen einen entsprechenden Verlust im Spektrum der Elektronen hervorrufen. Unter den gemessenen Energieverlusten (s. Tabelle) kommt für einen Vergleich außer dem 3,9 eV-Verlust, den RUDBERG, TURNBULL und FARNSWORTH in Reflexion beobachtet haben, der von WATANABE, MARTON und LEDER gemessene Verlust bei 3,4 eV in Betracht. Insbesondere der in Transmission gemessene Wert liegt außerhalb der Fehlergrenzen der Wellen-

Tabelle. *Elektronen-Energieverluste an Ag (in eV)*

(Bis auf die beiden letzten Zeilen aus ³ entnommen)

RUDBERG	3,9	7,8	—	22,0	—
	4,6	7,4	—	24,8	—
TURNBULL und FARNSWORTH . . .	3,9	7,3	—	—	—
KLEINN	4,5	—	—	22,8	—
MARTON und LEDER	3,4	7,0	16,7	24,4	—
WATANABE ³⁴	3,4	8	17,5	25	34
FISCHER und OTTO*	3,6	7,4	17,0	25,5	—

längenmessung. Es schien daher angezeigt, die Elektronen-Energieverluste an den gleichen Schichten zu messen, an denen auch die Strahlung untersucht wurde*. Hierfür stand ein Elektronenspektrograph vom Möllenstedtschen Typ zur Verfügung^{32,33}. Fig. 8 zeigt ein damit aufgenommenes Spektrum: Die Primärlinie konnte abgedeckt und so kurz belichtet werden, daß sie nicht überstrahlt wurde. Dadurch war es möglich, den Nullpunkt der Skala genau festzulegen. — Die intensivste und schärfste Verlustlinie liegt bei 3,6 eV. Die Breite dieser Verlustlinie und der Strahlungslinie stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein: Die Verlustlinie ist nicht wesentlich breiter als die Primärlinie, die Breite der Strahlungslinie entspricht etwa dem apparativen Linienprofil. Die Größe des Verlustes schwankte von Aufnahme zu Aufnahme und lag zwischen 3,4 und 3,6 eV, in jedem Fall also außerhalb der Fehlergrenzen des Strahlungsmeßwertes. Die Schwankungen des

* Die Energieverlust-Messungen wurden von J. FISCHER und A. OTTO durchgeführt.

³¹ PAFOMOV, V.E.: J. Exp. Theor. Phys. **33**, 1074 (1957). — Soviet Phys., J. Exp. Theor. Phys. **6**, 829 (1958). *Anmerkung bei der Korrektur*: vgl. auch STERN, E.A.: Bull. Amer. Phys. Soc. II, **6**, 11 (1961).

³² FISCHER, J.: Diplomarbeit Univ. München 1959.

³³ MÖLLENSTEDT, G.: Optik **5**, 499 (1949).

³⁴ WATANABE, H.: Manuskript eines Referates auf der Gatlinburg Conference, Sept. 1958.

Verlustwertes und die Abweichung vom Strahlungsmeßwert werden vermutlich durch denselben Effekt hervorgerufen: Die Verlustlinie liegt auf der Flanke der Primärlinie; dadurch erscheint das Verlustmaximum zur Primärlinie hin verschoben. Auf diesen Effekt hat schon RUTHEMANN² hingewiesen. Die Größe der Verschiebung hängt vom Intensitätsverhältnis und von der Breite der beiden Linien ab. Diese Größen können sich von Versuch zu Versuch ändern und mit ihnen der gemessene Energieverlust. Wegen dieses systematischen Fehlers ist in der letzten

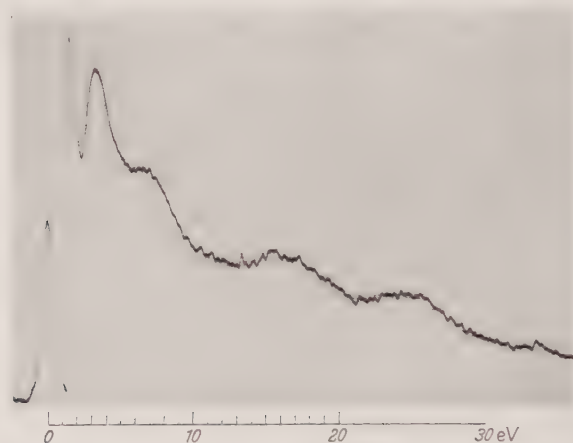


Fig. 8. Photometerkurve eines Energieverlustspektrums von 25 keV-Elektronen nach Durchgang durch eine 450 Å dicke Ag-Schicht. Die Primärlinie wurde nur während $\frac{1}{50}$ der Belichtungszeit des übrigen Spektrums belichtet und im übrigen abgedeckt. Die Verlustmaxima liegen bei $3,59 \pm 0,03$, $7,4 \pm 0,2$, $17,0 \pm 0,5$ und $25,5 \pm 0,5$ eV

Zeile der Tabelle nicht der Mittelwert, sondern der größte gemessene Wert angegeben*.

Bei den Reflexionsmessungen trat dieser Effekt wohl deshalb nicht in gleicher Stärke auf, weil das Intensitätsverhältnis ein anderes und, wegen der durchwegs wesentlich niedrigeren Primärenergien, das Auflösungsvermögen besser war.

Man kann die Größe der Verschiebung abschätzen, indem man mit der Schwärzungskurve auf Intensitäten umrechnet und die Flanke der Primärlinie extrapoliert. Bei der in Fig. 8 dargestellten Photometerkurve ergab diese Abschätzung für die Verschiebung einige zehntel eV, also die richtige Größenordnung für die Erklärung der Abweichung vom Strahlungsmeßwert.

* Auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 wurde von J. GEIGER unter anderem über Messungen der charakteristischen Energieverluste an Ag berichtet. Auch er gibt den niedrigsten Verlust mit 3,6 eV an. [Phys. Verh. **11**, (9), 181 (1960).] Anmerkung bei der Korrektur: Z. Physik **161**, 243 (1961).

6. Schluß

Der eingangs erwähnte Vorschlag von FERRELL, statt des Energieverlustes der Elektronen die Strahlung der Verlustenergie zu untersuchen, hat sich bei Ag-Schichten bewährt. Es tritt unter anderem eine charakteristische Linienstrahlung auf, die dem niedrigsten Energieverlust im Spektrum der Elektronen zugeordnet werden kann. Die Schichtdickenabhängigkeit der Strahlungsintensität zeigt, daß es sich dabei um einen Plasmaverlust handelt. Dadurch ist auch nachgewiesen, daß Plasmaschwingungen tatsächlich strahlen können. Dieses Ergebnis läßt weitere Untersuchungen an anderen Materialien erfolgversprechend erscheinen. Insbesondere könnte in Zweifelsfällen geklärt werden, ob ein bestimmter Verlust durch einen Interbandübergang oder durch Plasmaschwingungen verursacht wird. (Das erfordert allerdings bei den meisten Stoffen Spektralmessungen im Bereich des Vakuum-UV zwischen 500 und 1000 Å.) Außerdem wären Untersuchungen der Winkelabhängigkeit der Intensität und der Linienbreite der Strahlung wünschenswert*. Derartige Versuche sind geplant.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. ROLLWAGEN, möchte ich herzlich danken für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für fördernde Kritik.

Herrn Professor Dr. R.A. FERRELL bin ich zu großem Dank verpflichtet für wertvolle Anregungen und wichtige Hinweise.

Meinen Institutskollegen, besonders Herrn Dr. CH. SCHWINK, danke ich für anregende und klärende Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. J. FISCHER und Herrn cand. phys. A. OTTO überdies für die Durchführung der Energieverlust-Messungen.

Dank schulde ich auch Herrn A. SELZE für seine präzise und umsichtige Arbeit beim Bau der Apparatur, vor allem des Spektrographen.

* Inzwischen ist bekannt geworden, daß R.W. BROWN, P. WESSEL und E.P. TROUNSON derartige Messungen an Ag ausgeführt haben [Phys. Rev. Letters **5**, 472 (1960)]. Die von ihnen gefundenen Spektren stimmen mit dem hier angegebenen überein, soweit ein Vergleich möglich ist. Die Winkelabhängigkeit der Intensität zeigt den von FERRELL berechneten Verlauf. Das ist ebenfalls ein Beweis dafür, daß es sich um eine Plasmastrahlung handelt.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

Zur Theorie der magnetischen Widerstandsänderung III

Von

JÁNOS HAJDU

(Eingegangen am 22. März 1961)

Es wird die Quantentheorie der magnetischen Widerstandsänderung freier Elektronen, die in der vorangehenden Veröffentlichung¹ ausgeführt wurde, auf das isotope Zwei-Bänder-Modell übertragen. Für Spezialfälle werden einfache Ausdrücke angegeben, die mit den Meßergebnissen verglichen werden können.

1. Einleitung

Das einfache Modell zweier überlappender isotroper Energiebänder wurde auf Transporteigenschaften im Rahmen der üblichen (Wellenpaket-)Leitfähigkeitstheorie von mehreren Autoren untersucht. Unter der Voraussetzung, daß der Gesamtstrom \mathfrak{J} , der die Summe der Teilströme \mathfrak{J}_1 und \mathfrak{J}_2 ist, die von den einzelnen Bändern herrühren, den Randbedingungen $J_x = J$, $J_y = J_z = 0$ genügt, sind folgende wichtige Ausdrücke für den transversalen Widerstand ϱ_t und den Hall-Koeffizienten R abgeleitet worden:

$$\varrho_t = \frac{\sigma_{01} + \sigma_{02} + \sigma_{01}\sigma_{02}\left(\frac{\sigma_{01}}{n_1^2} + \frac{\sigma_{02}}{n_2^2}\right)\left(\frac{B}{ec}\right)^2}{(\sigma_{01} + \sigma_{02})^2 + \sigma_{01}^2\sigma_{02}^2\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right)^2\left(\frac{B}{ec}\right)^2}, \quad (1)$$

$$R = \frac{1}{ec} \frac{\left(\frac{\sigma_{01}^2}{n_1} - \frac{\sigma_{02}^2}{n_2}\right) - \frac{\sigma_{01}^2\sigma_{02}^2}{n_1n_2}\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right)\left(\frac{B}{ec}\right)^2}{(\sigma_{01} + \sigma_{02})^2 + \sigma_{01}^2\sigma_{02}^2\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right)^2\left(\frac{B}{ec}\right)^2}. \quad (2)$$

Diese sind in den Grenzfällen:

- a) hohe Temperaturen ($k\Theta \ll kT \ll \zeta_0$), beliebige Magnetfelder;
- b) tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta$), beliebige Magnetfelder;
- c) extrem starke Magnetfelder, beliebiger Temperaturen

¹ HAJDU, J.: Z. Physik **160**, 481 (1960). Im folgenden als II zitiert. Der erste Teil ist in der Z. Physik **160**, 47 (1960) erschienen.

*exakt*², im Zwischenbereich in *erster Näherung*³ gültig. Die Bezeichnungen in den Formeln (1) und (2) sind die üblichen: die unteren Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Bänder; n_1 und n_2 sind die Zahl der Elektronen im ersten (energetisch höherliegenden), bzw. die der Löcher im zweiten (tiefer liegenden) Band. Das Magnetfeld \mathfrak{H} ist in der z -Richtung angelegt.

Aus (1) folgt: Die magnetische Widerstandsänderung ist bei jeder Feldstärke proportional B^2 , wenn $n_1 = n_2$ ist, oder zeigt bei starken Magnetfeldern eine Sättigung, wenn $n_1 \neq n_2$ ist. Wie nun KOHLER⁴ zeigen konnte, gilt dieses Resultat allgemein, d.h. ohne einschränkende Annahmen über den Energieverlauf in den Bändern, die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter und die Kristallsymmetrie, sofern die Fermische Grenzenergiefläche auf eine Anzahl vollkommen getrennter Teilflächen in den beiden Bändern zerfällt und das Elektronengas vollständig entartet ist ($kT \ll \zeta_0$).

Wie bereits erwähnt, stützen sich diese Rechnungen auf die Blochsche Leitfähigkeitstheorie, d.h. auf die Wellenpaketnäherung für die Leitfähigkeitselektronen. Diese Näherung darf aber bei Untersuchungen von Transporterscheinungen im Magnetfeld nur verwendet werden, wenn die Bedingung $\omega\tau < 1$ erfüllt ist — τ ist die Elektronen-Gitter-Stoßzeit. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so hat man die Quantelung der Elektronenbewegung im Magnetfeld zu beachten. Dies soll in der vorliegenden Arbeit geschehen. Wir übernehmen dabei die Ergebnisse der in II ausgeführten einfachen Theorie. Wenn nur Restwiderstand-Effekte (Streuung von Elektronen an Gitterstörungen) berücksichtigt werden, die Temperatur relativ hoch und das Magnetfeld schwach ist ($\hbar\omega < kT < \zeta_0$), stimmen unsere Ergebnisse mit denen überein, die von ZILBERMAN⁵ an Hand der Tĭŭeica-Akhieserschen *halbklassischen* Theorie⁶ erhalten wurden.

Es werden unter verschiedenen Annahmen einfache Ausdrücke für den oszillierenden Widerstand abgeleitet, die mit den Meßergebnissen verglichen werden können. Auch dürften diese Formeln bei der Bestimmung der Parameter, die in der formalen Theorie der Leitfähigkeit auftreten, von Nutzen sein.

Wenn nur wenige Zustände durch Elektronen besetzt sind (zwischen zwei und zehn etwa), lassen sich keine übersichtlichen Formeln für die

² SONDHEIMER, E.H., and A.H. WILSON: Proc. Roy. Soc. Lond. A **190**, 435 (1947). — SONDHEIMER, E.H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **193**, 484 (1948).

³ KOHLER, M.: Ann. Phys., Lpz. (6) **6**, 18 (1949).

⁴ KOHLER, M.: Ann. Phys., Lpz. (6) **5**, 89 (1949).

⁵ ZILBERMAN, G.E.: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. **19**, 404 (1955). — Soviet Phys. JETP **2**, 650 (1956).

⁶ TĭŭEICA, V.S.: Ann. Phys., Lpz. (5) **22**, 129 (1935). — AKHIESER, A.: C. R. Acad. Sci. URSS. **23**, 872 (1939).

galvanomagnetischen Koeffizienten ableiten. Um auch in diesem Falle eine Orientierung zu ermöglichen, geben wir eine einfache Abschätzung für die Amplituden des oszillierenden Stromes an.

2. Der Strom

Ähnlich wie in II nehmen wir wieder an, daß sich die Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem schwingenden Gitter durch eine Stoßzeit τ — im üblichen Sinne — beschreiben läßt. Dann gilt nach der *korrespondenzmäßigen Quantentheorie* für *freie Elektronen* (vgl. II):

$$J_x + i J_y = \left(-\frac{e^2}{m} \right) (F_x + i F_y) \int_{E_y}^{\infty} \frac{\tau}{1 + i \omega \tau} g^1 \frac{df_0}{dE} dE, \quad (3)$$

$$J_z = \left(-\frac{e^2}{m} \right) F_z \int_{E_y}^{\infty} \tau g^0 \frac{df_0}{dE} dE \quad (4)$$

mit

$$g^1 = (2\pi)^{-2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar \omega)^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left[E + \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$g^0 = (2\pi)^{-2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{3} E^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

und $\omega = \frac{eB}{mc}$. Die untere Grenze der Integration ist $E_y = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$ für jedes ν .

Bei starken Magnetfeldern, wenn nur einige wenige Elektronenzustände besetzt sind, werden die Ausdrücke (3) und (5) für den transversalen Strom nicht mehr ganz richtig. Man hat dann vielmehr die entsprechenden Ausdrücke zu beachten, die in der *exakten Quantentheorie* auf Grund der Bewegungsgleichung der Dichtematrix folgen. Man erhält diese Ausdrücke, wenn man in (3)

$$\frac{df_0}{dE} \quad \text{durch} \quad \frac{f_0(E + \hbar \omega) - f_0(E)}{\hbar \omega} \quad (7)$$

und in (5)

$$\left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{durch} \quad (\nu + 1) \quad (8)$$

ersetzt.

Nun zum isotropen Zwei-Bänder-Modell. Das Energiespektrum

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1}, \quad E = A - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2} \quad (9)$$

geht formal aus dem freien Elektronen hervor, wenn man E und m durch E und m_1 , bzw. $A - E$ und m_2 (oder $E - A$ und $-m_2$), ersetzt.

Dementsprechend wird man annehmen, daß im Zwei-Bänder-Modell gilt:

$$J_{\lambda p} + i J_{\nu p} = \left(-\frac{e^2}{m_p} \right) (F_x + i F_y) \int_a^b \tau_p \frac{(1 + (-1)^p i \omega_p \tau_p)}{1 + (\omega_p \tau_p)^2} g_p^1 \frac{df_0}{dE} dE, \quad \left. \begin{array}{l} (10) \\ p = 1, 2 \end{array} \right\}$$

g_1^1 und g_2^1 erhält man aus (5) durch die Substitution

$$m \rightarrow m_1 (\omega \rightarrow \omega_1), \quad (11)$$

$$m \rightarrow m_2 (\omega \rightarrow \omega_2), \quad E \rightarrow A - E. \quad (12)$$

Es ist $\omega_p = \frac{eB}{m_p c}$. Ähnliche Substitutionen sind auch im longitudinalen Fall vorzunehmen. Die Grenzen der Integrationen sind leicht zu bestimmen: für $p=1$ ist die kleinste untere Grenze $\frac{1}{2} \hbar \omega_1$, die obere Grenze ∞ ; für $p=2$ ist die untere Grenze $-\infty$, die größte obere $A - \frac{1}{2} \hbar \omega_2$.

Dieser Schluß ist allgemein sicher nicht korrekt. Es entspricht vielmehr einer Näherung, die erstmalig von PEIERLS formuliert und auf den Diamagnetismus gebundener Elektronen angewandt wurde. Zahlreiche Untersuchungen über die Güte und Anwendbarkeit dieser Näherung führten nicht zu einem überzeugenden Ergebnis. Es scheint jedoch so, daß sie allgemeiner gültig ist, als es bislang zu beweisen gelungen ist. Wir nehmen hier an, daß die Peierlssche Näherung für das isotrope Zwei-Bänder-Modell, unter Ausschluß von Bandübergängen, auch bei starken Magnetfeldern (bei denen Sättigung und Oszillationen auftreten) gültig ist.

Nach PEIERLS kann nun das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}_0 |\mathfrak{k}\rangle = E(\mathfrak{k}) |\mathfrak{k}\rangle, \quad (13)$$

wobei \mathbf{H}_0 das Magnetfeld und das periodische Gitterpotential enthält, genähert durch das Eigenwertproblem

$$\mathbf{E}(\mathfrak{x}) |\alpha\rangle = E(\alpha) |\alpha\rangle \quad (14)$$

ersetzt werden. $\mathbf{E}(\mathfrak{x})$ hängt so vom Operator \mathfrak{x} ab, wie $E(\mathfrak{k})$ von der Wellenzahl \mathfrak{k} . Die Komponenten von \mathfrak{x} haben die Vertauschungsregeln

$$\mathfrak{x}_x \mathfrak{x}_y - \mathfrak{x}_y \mathfrak{x}_x = i \frac{eB}{\hbar c}, \quad [\mathfrak{x}_x, \mathfrak{x}_y] = [\mathfrak{x}_y, \mathfrak{x}_z] = 0 \quad (15)$$

zu erfüllen. Es liegt nahe

$$\mathfrak{x}_x = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} B y, \quad \mathfrak{x}_y = -i \hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \mathfrak{x}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (16)$$

zu wählen.

Nach Einsetzen von (16) in die erste Gleichung von (9) erhalten wir einen Hamilton-Operator, der formal identisch ist mit dem freier Elektronen im Magnet-

feld, nur an der Stelle der Elektronenmasse m steht die effektive Masse m_1 des Gitterelektrons. Es wird daher

$$E(\alpha) = \hbar \omega_1 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_1} \quad (17)$$

und

$$|\alpha\rangle = e^{i(k_y y + k_z z)} \varphi_\nu(\lambda^{-1}(x + \lambda^2 k_y)), \quad \lambda^2 = \frac{\hbar c}{e B}, \quad \alpha: (\nu, k_y, k_z). \quad (18)$$

Aus der zweiten Gleichung von (9) folgt ähnlich

$$E(\alpha) = A - \hbar \omega_2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_2} \quad (19)$$

und

$$|\alpha\rangle = e^{i(k_y y + k_z z)} \varphi_\nu(\lambda^{-1}(x - \lambda^2 k_y)). \quad (20)$$

Auf der Grundlage der Beziehungen (17), (18) bzw. (19) und (20) kann man nun die Rechnungen vom Abschnitt 3a aus II wiederholen; man erhält dann den Ausdruck (10).

3. Die Stoßzeit

Die Stoßzeit τ für die Wechselwirkung zwischen freien Elektronen im Magnetfeld und dem schwingenden Gitter haben wir aus mittleren Übergangswahrscheinlichkeiten in II bestimmt. Ähnliche Überlegungen im Rahmen der Peierlsschen Näherung, oder eine formale Übertragung mittels (11) und (12), führen im Falle des Zwei-Bänder-Modells zu

$$\frac{1}{\tau_p} = A_p \sum_\nu N_p(\nu, E), \quad (21)$$

wobei

$$A_p = \left\{ \begin{array}{ll} 2\pi \cdot \frac{C_p^2 \hbar T}{e c_s^2 \hbar}, & \text{wenn } \Theta \ll T; \\ \frac{\pi}{2} \gamma \frac{C_p^2}{e c_s} \left(\frac{\hbar^2}{2m_p} \zeta_0^{-1} \right) J_4, & \text{wenn } T \ll \Theta, \quad \hbar \omega_p < \zeta_0 \end{array} \right\} \quad (22)$$

ist. $\sum_\nu N_p(\nu, E)$ bezeichnet die Zustandsdichte im p -ten Band. Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß bei der Herleitung der Formeln (21) und (22) von der Anwendbarkeit der Peierlsschen Näherung auf die *zeitabhängige* Schrödinger-Gleichung Gebrauch gemacht wurde. Dies ist eine im allgemeinen Fall (starke Anisotropie etwa) sicher nicht zulässige Annahme.

Bei tiefen Temperaturen spielen die Verunreinigungen, Störstellen usw. die maßgebende Rolle für das Zustandekommen des elektrischen Widerstandes. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und derartigen Gitterstörungen ist praktisch zeitunabhängig, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeiten können mit Hilfe der *zeitunabhängigen* Streutheorie

berechnet werden. Gegen die Anwendbarkeit der Peierlsschen Näherung treten keine weiteren Bedenken auf. Die Rechnung⁷ ergibt für δ -artige Störstellen wieder (21), wobei jetzt aber

$$A_p = \bar{C}_p n_d, \quad (23)$$

\bar{C}_p eine Konstante und n_d die Streustellenkonzentration ist. In der rohesten Näherung setzt man auch im Falle eines Magnetfeldes

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{0p}} \equiv A_p N_{0p}(E), \quad (24)$$

wobei $N_{0p}(E)$ die Zustandsdichte bei Abwesenheit des Magnetfeldes ist. Für nicht zu starke Magnetfelder und tiefe Temperaturen kann man dafür auch $N_{0p}(\xi_0)$ schreiben.

Im Grenzfall $\hbar\omega \ll E$ erhalten wir mit Hilfe der Poissonschen Summenformel

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{01}} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar\omega_1}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{3}{2}}} \cos\left(\frac{2\pi E}{\hbar\omega_1} r - \frac{\pi}{4}\right) \right]. \quad (25)$$

Für $\hbar\omega > \frac{2}{3}E$ folgt einfach

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{01}} \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega_1}{E} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_1}{E} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für das zweite Band erhält man, wenn man den Index 1 durch 2 und E durch $A - E$ ersetzt.

4. Die galvanomagnetischen Koeffizienten

Wegen der Axialsymmetrie um das Magnetfeld bestehen zwischen elektrischem Strom \mathfrak{J} und Feld \mathfrak{H} die Zusammenhänge

$$\left. \begin{aligned} J_x &= s F_x - r F_y, \\ J_y &= r F_x + s F_y, \\ J_z &= \sigma_z F_z. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Meßbarer Widerstand, definiert durch $\varrho_t = F_x/J_x$, $J_y = 0$, und Hall-Koeffizient, definiert durch $R = F_y/J_x B$, $J_y = 0$, ergeben sich hieraus zu

$$\varrho_t = s/(s^2 + r^2) \quad (28)$$

und

$$R = (-1/B) r/(s^2 + r^2). \quad (29)$$

⁷ HAJDU, J.: Diss. Göttingen, Anhang.

Ferner gilt: $s = s_1 + s_2$, $r = r_1 + r_2$ und $\sigma_z = \sigma_{z1} + \sigma_{z2}$. Im Grenzfall $\hbar\omega < \zeta_0$ ($\zeta_B \cong \zeta_0$), nach Anwendung der Poissonschen Summenformel, folgt

$$g_1 \cong g_1^0 \left[1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar\omega_1}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{1}{2}}} \cos \left(\frac{2\pi E}{\hbar\omega_1} r - \frac{\pi}{4} \right) \right], \quad (30)$$

$$g_1^z \cong g_1^0 \left[1 - \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\hbar\omega_1}{E} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{3}{2}}} \cos \left(\frac{2\pi E}{\hbar\omega_1} r + \frac{\pi}{4} \right) \right]. \quad (31)$$

Hierbei ist

$$g_1^0 = (2\pi)^{-2} (2m_1/\hbar^2)^{\frac{3}{2}} (4/3) E^{\frac{3}{2}}. \quad (32)$$

Analoge Formeln gelten für g_2 , g_2^z und g_2^0 .

Nach dieser Vorbereitung kann man nun einfach folgende Ausdrücke für den transversalen Widerstand und den Hall-Koeffizienten erhalten:

$$\varrho_t = \frac{(f_1 + f_2) \left(\frac{B}{ec} \right)^2}{(f_1 + f_2)^2 + (n_1 - n_2)^2 \left(\frac{B}{ec} \right)^2}; \quad (33)$$

$$R = - \frac{1}{ec} \frac{(n_1 - n_2) \left(\frac{B}{ec} \right)^2}{(f_1 + f_2)^2 + (n_1 - n_2)^2 \left(\frac{B}{ec} \right)^2}, \quad (n_1 \neq n_2). \quad (34)$$

Die Funktionen f geben wir in einigen typischen Fällen an: Tiefe Temperaturen, $kT \ll \hbar\omega \ll \zeta_0$:

$$f_1 \cong \frac{n_1^2}{\sigma_{01}} \left[1 + \frac{5}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{1}{2}}} \cos \left(\frac{2\pi\zeta_0}{\hbar\omega_1} r - \frac{\pi}{4} \right) + O \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right) \right]. \quad (35)$$

Tiefe Temperaturen, unter Beachtung von (7) und (8):

$$f_1 \cong \frac{n_1^2}{\sigma_{01}} \left[1 + \frac{15}{16\pi} \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{3}{2}}} \sin \left(\frac{2\pi\zeta_0}{\hbar\omega_1} r - \frac{\pi}{4} \right) + O \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right)^2 \right]. \quad (36)$$

Beliebige Temperaturen:

$$f_1 \cong \frac{n_1^2}{\sigma_{01}} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\hbar\omega_1} \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\cos \left(\frac{2\pi\zeta_0}{\hbar\omega_1} r - \frac{\pi}{4} \right)}{\sinh \left(2\pi^2 r kT / \hbar\omega_1 \right)} + O \left(\frac{\hbar\omega_1}{\zeta_0} \right) \right\}. \quad (37)$$

Bei den meisten Messungen ist die Bedingung $e^{2\pi^2 k T / \hbar \omega} \gg 1$ erfüllt, und (37) beginnt mit den Gliedern

$$f_1 \cong \frac{n_1^2}{\sigma_{01}} \left\{ 1 + O\left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0}\right) - 5 \sqrt{2\pi^2 \frac{kT}{\hbar \omega_1}} \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\pi^2 kT}{\hbar \omega_1}} \times \right. \\ \left. \times \cos\left(\frac{2\pi \zeta_0}{\hbar \omega_1} - \frac{\pi}{4}\right) \right\}. \quad (37')$$

In der Näherung $\tau = \tau_0$ steht in (37) an der Stelle der 5 nur 3 — sonst ändert sich nichts.

Bei diesen Rechnungen haben wir stets angenommen, daß für beide Bänder $\omega \tau \gg 1$ ist.

Bei starken Magnetfeldern ($\hbar \omega > \frac{2}{3} \zeta_B$) liegt nur der Zustand der Nullpunktenergie $\frac{1}{2} \hbar \omega$ innerhalb der Fermi-Grenze. Nach etwas längerer einfacher Rechnung erhält man

$$s_1 = \frac{3\sigma_{01}}{8(\tau_{01}\omega_f)^2} \ln \left[1 + (2\tau_{01}\omega_f)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right) \right] \quad (38)$$

und

$$r_1 = \frac{3\sigma_{01}}{2\tau_{01}\omega_f} \left[\left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\arctg \left[2\tau_{01}\omega_f \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{2\tau_{01}\omega_f} \right]. \quad (39)$$

Hierbei ist $\omega_f = \zeta_0 / \hbar^*$.

Nach Einsetzen von (38), (39) und den entsprechenden Ausdrücken für s_2 und r_2 in (28) sieht man, daß der Widerstand im Bereich $\hbar \omega \geq \zeta \geq \frac{1}{2} \hbar \omega$ eine komplizierte Feldabhängigkeit zeigt; er nimmt nicht quadratisch zu, wie es — wegen $n_1 = n_2$ — in der Wellenpakettheorie der Fall ist.

Der longitudinale Widerstand ist in dem Zwei-Bänder-Modell durch

$$\varrho_1 = 1/(\sigma_{z1} + \sigma_{z2}) \quad (40)$$

gegeben. Für schwache Magnetfelder ($\hbar \omega \ll \zeta_0$, $\zeta_B \cong \zeta_0$), aber beliebige Temperaturen ist

$$\sigma_{z1} \cong \sigma_{01} \left[1 - \sqrt{2\pi^2 \frac{kT}{\hbar \omega_1}} \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\cos\left(\frac{2\pi \zeta_0}{\hbar \omega_1} r - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh(2\pi^2 r kT / \hbar \omega_1)} \right]. \quad (41)$$

* Einfachheitshalber haben wir $n_1 = n_2$ gesetzt. Dann ist

$$\zeta_B = \frac{m_2 A}{m_1 + m_2} = \zeta_0,$$

wie man leicht zeigen kann. Diese Beziehung ist aber nur dann sinnvoll, wenn $\hbar \omega \geq \zeta_0$ ist.

Für starke Magnetfelder und nicht zu hohe Temperaturen ($\hbar\omega > \zeta_B$, $kT \ll \zeta_B$) erhält man

$$\sigma_{s1} = \sigma_{01} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right\}, \quad (42)$$

wenn $n_1 = n_2$, d. h. $\zeta_B = \zeta_0$ ist (vgl. *). In s_2 steht ω_2 und $A - \zeta_0$ an der Stelle von ω_1 und ζ_0 .

5. Diskussion der Ergebnisse

Aus der Formel (33) für den transversalen Widerstand folgt zunächst allgemein: der Widerstand nimmt nicht genau quadratisch mit dem Magnetfeld zu, wenn $n_1 = n_2$ ist, sondern oszilliert um die „klassische“ Parabel, die durch (1) gegeben ist. Für sehr schwache Magnetfelder, höhere Temperaturen und effektive Massen, die nicht wesentlich von der Elektronenmasse abweichen, werden jedoch die Amplituden dieser Oszillationen unbeobachtbar klein. Ähnliches gilt, wenn das Magnetfeld groß (aber noch $\hbar\omega < \zeta_0$) und $n_1 \neq n_2$ ist: Der Widerstand oszilliert — leicht zunehmend — um den durch (1) gegebenen klassischen Sättigungswert. KOHLERS allgemeine Sätze bleiben somit nicht streng gültig, wenn die Quantelung der Elektronenbewegung im Magnetfeld eine Rolle spielt.

Die von uns abgeleiteten Formeln für Widerstand und Hall-Koeffizient enthalten zu viele Parameter, um mit den Meßergebnissen verglichen werden zu können. Wir machen daher folgende vereinfachende Annahmen:

$kT \ll \hbar\omega \ll \zeta_0$, $n_1 = n_2 = n$ und $m_1 \ll m_2 \cong m$ (oder umgekehrt). Die letzte Bedingung bedeutet, daß die Löcher (Elektronen) in der niedrigsten Näherung nicht quantisiert zu werden brauchen, und entspricht etwa einem kubischen Zwei-Bänder-Modell des Wismuts. Für den transversalen und longitudinalen Widerstand ergibt sich

$$\varrho_t \cong \varrho_0 \sigma_{01} \sigma_{02} (1 + \varrho_0 \sigma_{01} \gamma) \left(\frac{B}{e c n} \right)^2 \quad (43)$$

und

$$\varrho_l \cong \varrho_0 (1 - \varrho_0 \sigma_{01} \delta), \quad (44)$$

wobei

$$\gamma \cong \frac{5}{2} \delta, \quad \delta \cong \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\frac{2\pi \zeta_0}{\hbar \omega_1} - \frac{\pi}{4} \right) + \dots + O \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right) \quad (45)$$

ist.

Wenn noch $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ angenommen wird, erhält man weiter

$$\varrho_t \cong \varrho_0 \frac{e^2 \tau^2 B^2 (1 + \gamma)}{m_1 m_2 c^2} \quad (46)$$

und

$$\varrho_l \cong \varrho_0 (1 - \delta). \quad (47)$$

Die exaktere Rechnung, wenn (7) und (8) beachtet wird, liefert

$$\gamma \cong \frac{1}{\pi} \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sin \left(\frac{2\pi \zeta_0}{\hbar \omega_1} - \frac{\pi}{4} \right) + \dots + O \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right)^2. \quad (48)$$

Für schwache Magnetfelder ($\omega \tau < 1$) folgt mit den obigen Annahmen aus (1) und (2)

$$\varrho_0 = \frac{1}{n e^2 \tau} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad R = \frac{1}{n e c} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}, \quad \varrho_t = \varrho_0 + \varrho_0 \frac{e^2 \tau^2}{m_1 m_2 c^2} B^2. \quad (49)$$

Aus den Gln. (46), (47) und (49) kann man alle Parameter m_1 , m_2 , τ und n bestimmen, während (49) dazu allein nicht ausreicht; man muß vielmehr einen der vier Parameter aus Messungen anderer Effekte entnehmen⁸. Solche Effekte sind z. B. die Zyklotronresonanz, der de Haas-van Alphen-Effekt und optische Effekte. Es ist jedoch von Vorteil, wenn alle diese Parameter aus einer Erscheinungsgruppe bestimmbar sind.

In vielen Fällen ist weder ein einziger Zustand noch sind sehr viele Zustände mit Elektronen besetzt, sondern etwa zwei bis zehn. Es lassen sich dann keine handlichen Formeln für die galvanomagnetischen Koeffizienten ableiten. Die folgende Abschätzung dürfte daher bei der Auswertung von Meßergebnissen von Nutzen sein. (Ähnliche Abschätzung kann auch für den Hall-Koeffizienten angegeben werden.)

Wir nehmen wieder an: $n_1 - n_2 = n$, $m_1 \ll m_2 \cong m$ und $\zeta \cong \zeta_0$ (die letzte Bedingung ist bei starken Magnetfeldern ($\hbar \omega \cong \zeta$) nicht mehr erfüllt). Aus den Rechnungen der vorangehenden Abschnitte folgt

$$s_1 \cong \frac{n c^2 m_1}{\tau_{01} B^2} \frac{3}{8} \left(\frac{\hbar \omega_1}{\zeta_0} \right) \hbar \omega_1 \sum_{\nu \nu'} (\nu + 1) I_{\nu \nu'}, \quad (50)$$

mit

$$I_{\nu \nu'} = - \int_{(\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega_1}^{\infty} \left[\left(E - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1 \right) \left(E - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1 \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{df_0}{dE} dE. \quad (51)$$

Ferner ist

$$s_2 = \frac{n c^2 m_2}{\tau_{02} B^2}. \quad (52)$$

Da $n_1 = n_2$ ist, wird der transversale Widerstand einfach

$$\varrho_t = 1/(s_1 + s_2). \quad (53)$$

Das Integral $I_{\nu \nu'}$ — und damit der quantisierte Anteil des Stromes $s_1 F_x$ — hat ein Maximum an der Stelle $\zeta_0 = (\bar{\nu} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_1$. Ist $\bar{\nu} \neq \nu'$, so konvergiert das Integral; sein Hauptbeitrag ist proportional $(\hbar T)^{-\frac{1}{2}}$.

⁸ WILSON, A.H.: The Theory of Metals, S. 217. Cambridge 1958.

Für $\bar{\nu} = \nu'$ divergiert es. Dies ist jedoch rein formaler Natur: Man überzeugt sich leicht, daß jetzt der Hauptbeitrag proportional $(kT)^{-1}$ ist. Damit erhalten wir für das $\bar{\nu}$ -te Haupt-Maximum folgende Abschätzung:

$$s_1 \cong \frac{n c^2 m_1}{\tau_{01} B^2} \left(\frac{\hbar \omega_1}{k T} \right) \left(\frac{\hbar \omega_1}{\tilde{\epsilon}_0} \right)^2 (\bar{\nu} + 1). \quad (54)$$

Für das Verhältnis des oszillierenden Stromes $s_1 F_1$ zum quadratischen Strom $s_2 F_x$ ergibt sich an der Stelle der Maxima

$$\frac{s_1}{s_2} \cong \frac{\tau_{02}}{\tau_{01}} \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{\hbar \omega_1}{k T} \right) \left(\frac{\hbar \omega_1}{\tilde{\epsilon}_0} \right)^2 (\bar{\nu} + 1). \quad (55)$$

(Die Lage der Maxima ist durch

$$B_{\bar{\nu}} = \frac{m_1 c \tilde{\epsilon}_0}{e \hbar (\bar{\nu} + \frac{1}{2})} \quad (56)$$

gegeben).

Herrn Professor F. HUND bin ich für wertvolle Diskussionen sehr dankbar.

Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching

Experimentelle und theoretische Untersuchung des Beginns der Umwandlung Supraleitung — Normalleitung unter der Wirkung eines überkritischen Magnetfelds bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Feldes

Von

MARTIN NÄBAUER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Februar 1961)

Es wurde die Untersuchung des Übergangs Supraleitung—Normalleitung am einkristallinen Bleihohlzylinder unter dem Einfluß eines toroidalen, überkritischen Magnetfeldes fortgeführt. Das Magnetfeld erreicht beim Einschalten seinen Endwert nicht sofort, es bedarf dazu einer gewissen endlichen Zeit. Der Einfluß dieser Einschaltzeit des Feldes auf den Phasenübergang wurde experimentell bestimmt. In einer früheren Arbeit¹, in der der zeitliche Verlauf des Phasenübergangs experimentell und theoretisch untersucht worden war, hatte sich gezeigt, daß Theorie und Experiment gut übereinstimmen für Zeiten, die größer sind als etwa 2 Millisekunden nach Überschreiten der kritischen Feldstärke. In der Zeit zwischen Überschreiten der kritischen Feldstärke und etwa 2 ms danach bestehen jedoch Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Es wird gezeigt, daß diese Abweichungen nicht etwa durch ein Versagen der in¹ entwickelten Theorie hervorgerufen werden, daß sie sich vielmehr aus ihr zwanglos ergeben, wenn man gewisse, unvermeidliche Unvollkommenheiten der Versuchsanordnung und die Oberflächenstruktur des Supraleiters berücksichtigt. Von drei in¹ diskutierten Möglichkeiten, die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu erklären, wird eine auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse weitgehend ausgeschlossen.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit des Verfassers¹, im folgenden mit I bezeichnet, war der zeitliche Verlauf der Umwandlung vom supraleitenden Zustand in den normalleitenden unter der Wirkung eines überkritischen zirkularen Magnetfelds experimentell und theoretisch an einem einkristallinen Hohlzylinder aus Blei untersucht worden. Das Feld wurde mit einer toroidalen Stromwicklung erzeugt. Wie in I ausführlich dargestellt ist, hat diese Anordnung den Vorteil einfacher Geometrie und überschaubarer Verhältnisse. Nach Einschalten des zirkularen Magnetfelds beginnt an der Innenseite des Hohlzylinders, wo die Feldstärke am

¹ NÄBAUER, M.: Z. Physik **152**, 328 (1958).

größten ist, die Umwandlung Supraleitung—Normalleitung, sobald die kritische Feldstärke überschritten ist, und es bildet sich eine zylindrische Grenzfläche zwischen der supraleitenden und der normalleitenden Phase, die in das Innere des Hohlzylinders wandert, bis sie in einer Gleichgewichtslage zur Ruhe kommt. Die Phasengrenze durchläuft dabei, wenn sie sich einmal gebildet hat, nur Zustände, die auch als Gleichgewichtszustände möglich sind, weswegen kein komplizierter Zwischenzustand entsteht, der die Deutung der Versuchsergebnisse vor allem in Hinblick auf die Geschwindigkeit der bei der Umwandlung auftretenden Phasengrenzen unmöglich machen würde. Es ist dies der einzige bisher bekannte Fall ohne Zwischenzustand.

Eine Diskussion über die Bedeutung der Experimente am Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld im Hinblick auf die Eigenschaften der Supraleiter findet sich bei W. MEISSNER².

Die in I durchgeführte theoretische Berechnung der Bewegung der Phasengrenze hatte gezeigt, daß für die Geschwindigkeit unmittelbar nach dem Einschalten des Feldes neben den Materialkonstanten des Metalls, nämlich der kritischen Feldstärke und der elektrischen Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand, die Größe des eingeschalteten Magnetfelds und die Geschwindigkeit, mit welcher das Feld eingeschaltet wird, bestimmend sind. Das Feld erreicht seinen Endwert ja nie sofort nach dem Einschalten, es benötigt dafür vielmehr eine gewisse Zeit. Da es durch einen Strom erzeugt wird, hängt die Geschwindigkeit des Feldanstiegs von der Induktivität und vom Widerstand im Stromkreis ab. Während bei den in I beschriebenen Experimenten nur der Einfluß der *Größe des Magnetfelds* auf den Beginn des Phasenübergangs und die Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche bestimmt wurde — die Größe des eingeschalteten Feldes wurde dort variiert, während die Geschwindigkeit des Feldanstiegs im wesentlichen konstant gehalten wurde —, wird in der vorliegenden Arbeit der Phasenübergang Supraleitung—Normalleitung bei konstanter Größe des eingeschalteten Feldes und *verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten* untersucht.

Um die Gründe darzustellen, die diese Untersuchung wünschenswert machten, ist in Fig. 1a der zeitliche Verlauf des Magnetfelds H_i an der Innenwand des Hohlzylinders dargestellt, wie er bei den Experimenten in I verwirklicht worden war. Das Feld nähert sich exponentiell einem Endwert H_0 und überschreitet die kritische Feldstärke H_c , die zur Umwandlung vom supraleitenden Zustand in den normalleitenden führt, zur Zeit t^* . In Fig. 1b ist gestrichelt eine Größe eingezeichnet, die, wie in I gezeigt wurde, der Geschwindigkeit der Phasengrenze in guter Näherung proportional ist. Es ist die Spannung V , die in einer zweiten

² MEISSNER, W.: Z. Physik **148**, 607 (1957).

toroidalen Wicklung während der Bewegung der Phasengrenze induziert wird. Diese gestrichelte Kurve wurde unter Benützung des Feldverlaufs nach Fig. 1a in I theoretisch berechnet. Die größte Geschwindigkeit der Phasengrenze sollte danach unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke auftreten, mit zunehmender Zeit sollte diese Geschwindigkeit immer kleiner werden. Die experimentelle Kurve, die in Fig. 1b ausgezogen ist, zeigte nun gute Übereinstimmung mit der theoretischen einige Zeit nach Überschreiten der kritischen Feldstärke. Unmittelbar und kurze Zeit nach Überschreiten von H_c stimmen jedoch die experimentellen und theoretischen Werte nicht überein. Die Experimente ergaben im Gegensatz zur Rechnung, daß V nicht unmittelbar nach Überschreiten von H_c seinen maximalen Wert erreicht, sondern erst nach einiger Zeit (etwa 2 ms in Fig. 1b). Daher tritt auch die berechnete maximale Geschwindigkeit der Phasengrenze nicht auf, die wirklich gemessene ist bedeutend kleiner.

In dieser Arbeit sollten folgende Fragen geklärt werden, die sich aus dem teilweisen Nichtübereinstimmen von Theorie und Experiment ergeben hatten:

a) Welche maximalen Geschwindigkeiten der Phasengrenzfläche treten tatsächlich auf und wie hängen diese Geschwindigkeiten mit der Geschwindigkeit des Feldanstiegs beim Einschaltvorgang zusammen?

b) Welche Beziehung besteht zwischen der theoretisch berechneten und der experimentell ermittelten maximalen Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Feldes?

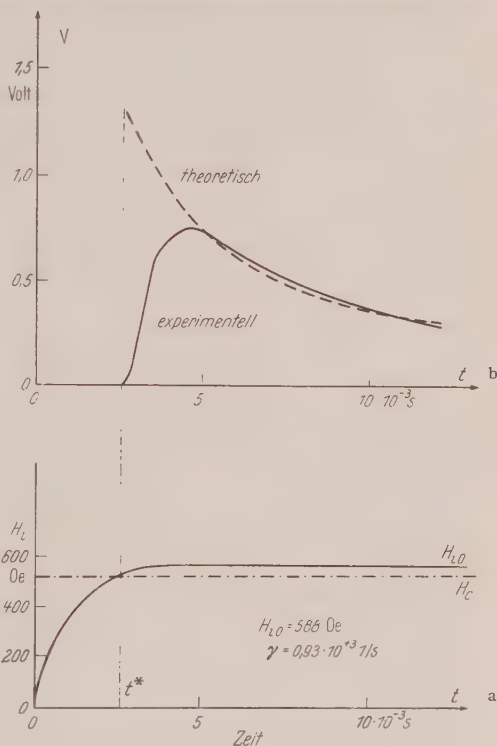


Fig. 1. a Zeitlicher Verlauf des Magnetfelds H_i an der Innenwand des Bleihohlzylinders bei den Experimenten in I und bei einigen Experimenten der vorliegenden Arbeit. b Zeitlicher Verlauf der durch die Bewegung der Phasengrenze hervorgerufenen Spannung V in einer toroidalen Induktionsspule. — — — Theoretisch, — — — experimentell

c) In I waren verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke diskutiert worden. Die Frage ist, welche dieser Möglichkeiten die richtige ist. Eine wenigstens teilweise Beantwortung dieser Frage ist auf Grund der Versuchsergebnisse dieser Arbeit möglich, wie sich in der Diskussion zeigen wird.

Außerdem sollte untersucht werden, ob es von Einfluß auf den Phasenübergang Supraleitung—Normalleitung ist, wenn das Magnetfeld nicht von 0 beginnend zum Endwert H_{i0} ansteigt (Fig. 1 a), sondern von einem unterkritischen Feld H_{i00} aus beginnend, das gleiche Endfeld H_{i0} erreicht (Fig. 2). Sorgt man dafür, daß der zeitliche Verlauf des Magnet-

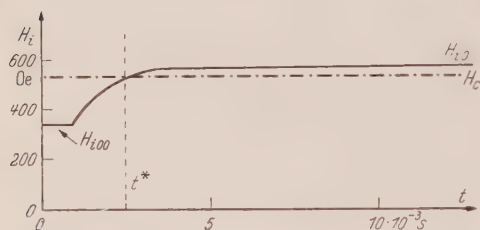


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf des Magnetfelds H_i an der Innenwand des Bleihohlzylinders bei einem Teil der Experimente in dieser Arbeit. Das Magnetfeld wurde bei diesen Versuchen nicht von 0 ausgehend auf das Endfeld H_{i0} geschaltet, es wurde vielmehr vom Anfangsfeld H_{i00} ausgegangen

felds für alle Felder größer H_{i00} der gleiche ist in beiden Fällen, unterscheiden sich die Magnetfelder in ihrem zeitlichen Verlauf also nur für Felder $< H_{i00} < H_c$, dann ist theoretisch *kein* Einfluß der Anfangsfeldstärke auf den Phasenübergang zu erwarten. Unterkritische Felder dringen nämlich in die Oberfläche des Supraleiters praktisch nur innerhalb der sehr kleinen Eindringtiefe ein. Bei Feldänderungen an der Oberfläche ändert sich die Feldverteilung im Supraleiter quasistatisch, solange die Feldänderungen an der Oberfläche so langsam stattfinden, daß sie merklich nur in Zeiten erfolgen, die lang sind gegen die Zeiten, die zum Aufbau eines stationären Felds erforderlich sind (etwa 10^{-12} sec nach SCHUBERT³). Da dies bei den vorliegenden Experimenten stets der Fall war, müßte die Feldverteilung im Supraleiter bei Erreichen der kritischen Feldstärke unmittelbar vor Beginn der Umwandlung immer die gleiche sein, ob das Feld vom Wert 0 oder vom Wert H_{i00} aus eingeschaltet wird. Gleiche Feldverteilung zu Beginn des Phasenübergangs und gleicher Feldverlauf nach Überschreiten von H_c sollte aber nach der in I dargestellten Theorie zum gleichen Verhalten der Phasengrenze führen.

Früher angestellte Experimente des Verfassers⁴ hatten allerdings zu der Vorstellung geführt, daß auch bei Feldern, die kleiner sind als das kritische, gewisse, vielleicht nur kleine Bereiche in der Nähe der Oberfläche normalleitend werden können und zwar infolge der unvermeid-

³ SCHUBERT, G.: Ann. d. Phys. **5**, 213 (1949).

⁴ NÄBAUER, M.: Z. Physik **141**, 416 (1955).

lichen Struktur der Oberfläche des Supraleiters im Bereich submikroskopischer Dimensionen. Trifft diese Vorstellung zu, dann ist der Zustand des Supraleiters bei Erreichen der kritischen Feldstärke möglicherweise davon abhängig, von welchem Feld H_{i00} ausgegangen wird, da dieses Feld bestimmend ist für die Zahl und Größe der normalleitenden Bereiche, die bei Erreichen des kritischen Feldes bereits vorhanden und voll ausgebildet sind. Auf Grund dieser Überlegungen ist also ein Einfluß von H_{i00} zu erwarten. Diesen Einfluß konnte die Theorie in I nicht erfassen, da sie von der üblichen Vorstellung ausging, daß jegliche Umwandlung zur Normalleitung nur bei einer einheitlichen kritischen Feldstärke H_c beginnen kann.

Da die Vorstellung der normalleitenden Bereiche bei Feldern kleiner H_c an der Oberfläche bezüglich des Einflusses von H_{i00} ein anderes Verhalten erwarten läßt als die theoretischen Überlegungen, war es von Interesse, dieses Verhalten experimentell zu untersuchen.

2. Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung weicht in einigen Punkten von der früher verwendeten ab, weshalb sie hier kurz beschrieben sei. Fig. 3 zeigt ein schematisches Schaltbild der Anordnung. Der Hohlzylinder Z , ein Bleieinkristall, dessen Herstellung früher⁴ beschrieben wurde, trägt eine

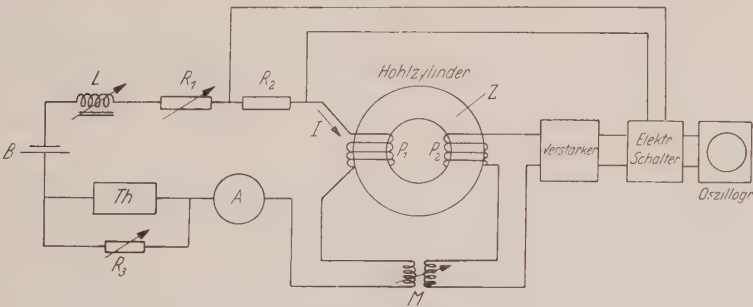


Fig. 3. Versuchsanordnung. (Zeichenerklärung im Text)

felderzeugende toroidale Wicklung P_1 aus Blei-Wismut-Draht mit 1127 Windungen. Sie hat den Vorteil, bei den größten verwendeten Feldstärken supraleitend zu bleiben, so daß durch die das Magnetfeld erzeugenden Ströme keine Joulesche Wärme erzeugt wird. P_1 bedeckt den ganzen Hohlzylinder möglichst gleichmäßig und nicht nur einen Teil davon, wie dies in Fig. 2 der Übersichtlichkeit halber gezeichnet wurde. Durch die gleichmäßige Bewicklung sollten unerwünschte Schwankungen der Feldstärke an der Oberfläche des Kristalls nach Möglichkeit vermieden werden. Das Magnetfeld wurde durch den Strom J aus der

Batterie B erzeugt. Die Stromstärke wurde durch den Widerstand R_1 mit Hilfe des Amperemeters A auf einen einmal gewählten, während des Experiments stets gleichen Wert einreguliert, die Geschwindigkeit des Stromanstiegs beim Einschalten und damit die Geschwindigkeit des Feldanstiegs wurde durch die veränderliche Induktivität L auf den jeweils gewünschten Wert eingestellt. Die Induktivität bestand aus einem handelsüblichen Spannungsregeltransformator mit Eisenringkern, sie konnte durch Zu- und Abschalten von Windungen verändert werden.

Dem Thyatron Th war ein veränderlicher Widerstand R_3 parallel geschaltet, so daß auch bei gelöschtem Thyatron ein konstanter Strom durch P_1 floß, der an der Hohlzylinderinnenwand ein konstantes Magnetfeld H_{i00} erzeugte. Beim Zünden von Th stieg die Feldstärke von H_{i00} auf H_{i0} , entsprechend Fig. 2. Die Anfangsfeldstärke H_{i00} konnte durch R_3 beliebig eingestellt werden. Für $H_{i00}=0$ ($R_3=\infty$) ergab sich der spezielle Feldverlauf nach Fig. 1a.

Zur Kontrolle des Strom- und damit des Feldverlaufs während des Einschaltvorgangs des Magnetfelds wurde die dem Strom J proportionale Potentialdifferenz am Normalwiderstand R_2 einem der beiden Eingänge eines elektronischen Schalters (Philips GM 4580) zugeführt, dessen Ausgang zu einem Elektronenstrahloszillographen (Philips GM 3156.01) führte. Der elektronische Schalter schaltet periodisch mit hoher Schaltfrequenz (Schaltperiode klein gegenüber der Zeit, in der das Magnetfeld eingeschaltet wird) abwechselnd den einen bzw. andern seiner Eingänge an den Oszillographen, so daß auf dessen Schirm die an den beiden Schaltereingängen ankommenden Signale praktisch gleichzeitig erscheinen.

Der zweite Eingang des Schalters erhält sein Signal über einen Verstärker von einer zweiten, gleichmäßig auf den Bleihohlzylinder gewickelten Spule P_2 (zwei Lagen Cu-Draht von 0,04 mm Durchmesser, zusammen 5329 Windungen). Die in dieser Spule induzierte Spannung ist der zeitlichen Flußänderung des Magnetflusses proportional und, wie in I gezeigt wurde [(I, Gl. (54)], in guter Näherung der Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche, sobald sich eine solche gebildet hat.

Zur Beobachtung des Phasenübergangs wurde zuerst die Zeitablenkung des Oszillographen in Gang gebracht, dann durch eine, in Fig. 3 nicht wiedergegebene elektronische Anordnung das Thyatron gezündet. Durch Photographieren des Oszillographenschirms konnte dann gleichzeitig der Feldverlauf und das durch den Phasenübergang in P_2 induzierte Signal festgehalten werden. Auf diese Weise ist, im Gegensatz zu früheren Messungen, eine genaue Zuordnung des Phasenübergangs und des diesen Übergang erzeugenden Feldes möglich.

Einige wenige oszillographische Aufnahmen des Phasenübergangs wurden auch ohne den elektronischen Schalter gemacht. Bei zwei verschiedenen Einschaltvorgängen des Magnetfeldes wurde in diesem Fall einmal der Verlauf des Magnetfeldes und dann der zeitliche Verlauf der Spannung V in P_2 aufgenommen. Die genaue zeitliche Zuordnung der beiden Oszillogramme war in diesem Falle allerdings nicht möglich.

Im Stromkreis des felderzeugenden Stromes J und in Reihe mit der Induktionswicklung P_2 befand sich eine veränderliche Gegeninduktivität M , um die Spannung zu kompensieren, die infolge des unvermeidlichen Luftspaltes zwischen der Oberfläche des Bleihohlzylinders und der Wicklung P_2 in P_2 induziert wird.

Der Bleihohlzylinder befand sich in einem Heliumbad von $4,2^\circ \text{ K}$.

Das magnetische Erdfeld wurde durch zwei Paare von Helmholtz-Spulen kompensiert.

3. Versuchsergebnisse

Fig. 4 zeigt drei der aufgenommenen Oszillogramme des Magnetfeldes H_i an der Innenwand des Hohlzylinders (Kurven a) und der durch den Übergang zur Normalleitung induzierten Spannung V (Kurven b). Letztere ist, wie bereits erwähnt, der Geschwindigkeit der Phasengrenze in guter Näherung proportional, sobald sich eine zusammenhängende Grenzfläche einmal gebildet hat. Bei den verschiedenen Oszillogrammen der Fig. 4 waren die Anfangsfeldstärke H_{i00} und die Endfeldstärke H_{i0} sowie die kritische Feldstärke H_c (544 Oe) stets die gleichen, während

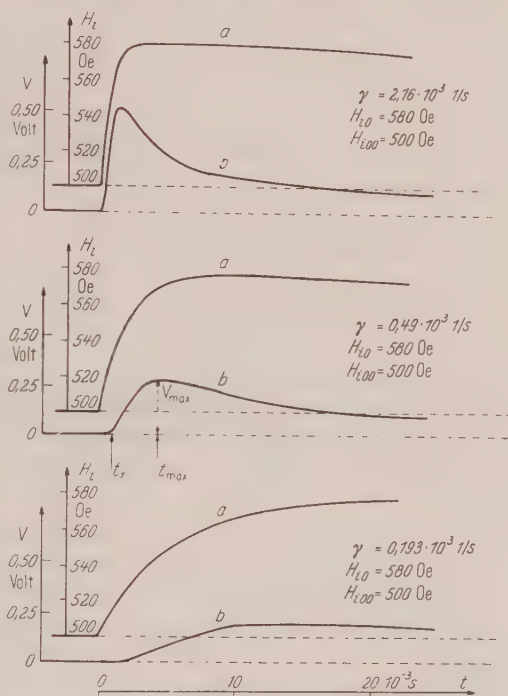


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf bei gleichzeitiger, oszillographischer Aufnahme a des Magnetfeldes H_i an der Innenwand des Hohlzylinders, b der Spannung an der toroidalen Spule P_2 , die durch den Phasenübergang induziert wird, bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Magnetfeldes und gleicher Anfangsfeldstärke H_{i00} , sowie gleicher Endfeldstärke H_{i0} . Im mittleren Oszillogramm sind zwei Zeiten durch Pfeile markiert, die weiter unten diskutiert werden: t_1 die Zeit bei welcher infolge Überschreitens der kritischen Feldstärke an der Hohlzylinderinnenwand ein steiler Spannungsanstieg in der Induktionsspule P_2 erfolgt. t_{\max} die Zeit, bei welcher die Spannung V ihr Maximum aufweist

die Geschwindigkeit, mit welcher das Feld eingeschaltet wurde, verschieden war. Der Verlauf des Magnetfeldes kann, wie die Kurven *a* zeigen, durch folgende Beziehung dargestellt werden:

$$H_i = H_{i00} + (H_{i0} - H_{i00})(1 - e^{-\gamma t}) \quad (1)$$

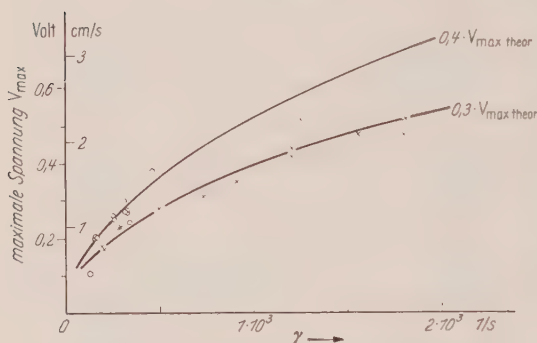


Fig. 5. Zusammenhang zwischen maximaler Spannung V_{\max} und der Zeitkonstanten γ . $\times H_{i0} = 580$ Oe, $H_{i00} = 500$ Oe; $\circ H_{i0} = 580$ Oe, $H_{i00} = 0$ Oe. Die ausgezogenen Kurven stellen die theoretisch zu erwartende Spannung unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke an der Hohlzylinderinnenwand, multipliziert mit 0,3 bzw. 0,4 dar

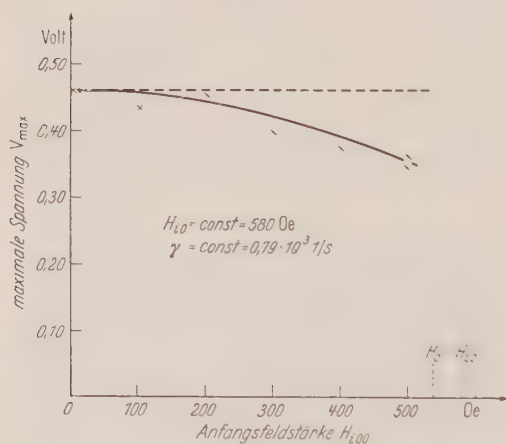


Fig. 6. Maximale Spannung V_{\max} als Funktion der Anfangsfeldstärke H_{i00} bei konstantem Endfeld H_{i0} und konstanter Zeitkonstante γ

γ ist die Zeitkonstante, welche die Geschwindigkeit bestimmt, mit der das Feld eingeschaltet wird. Der Feldverlauf nach (1) war zu erwarten, da sich im Stromkreis der felderzeugenden Ströme nur Ohmsche und induktive Widerstände befinden und, wie eine hier nicht wiedergegebene Abschätzung zeigt, die Rückwirkung des Phasenübergangs selbst auf den felderzeugenden Strom vernachlässigt werden kann.

Die induzierte Spannung ist um so größer, je größer γ ist, d.h. je schneller das Magnetfeld eingeschaltet wird. Dieser Zusammenhang wird deutlicher und zahlenmäßig erfaßbar, wenn der maximale Wert der Spannung V_{\max} als Funktion von γ aufgetragen wird, wie dies in Fig. 5 geschehen ist. Die eingezeichneten Werte von V_{\max} und

γ wurden den Oszillogrammen der Fig. 4 entnommen, sowie zahlreichen anderen Oszillogrammen, die hier nicht reproduziert sind. Ein Teil der Meßwerte bezieht sich auf Vorgänge, bei denen vom Anfangsfeld $H_{i00} = 0$ auf das Endfeld H_{i0} geschaltet wurde (\circ) (entsprechend dem Feldverlauf nach Fig. 1a, der auch bei allen Messungen in I verwendet worden war), bei einem anderen Teil wurde vom Feld $H_{i00} = 500$ Oe auf das gleiche

Endfeld geschaltet (\times). Es fällt auf, daß I_{\max}' stets größer ist für $H_{i00} = 0$ als bei $H_{i00} = 500$ Oe, gleiches γ vorausgesetzt.

In Fig. 5 wurden zwei ausgezogene Kurven eingezeichnet. Sie stellen die theoretisch berechnete, maximale Spannung $V_{\max \text{ theor}}$ dar, die unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke an der Hohlzylinderinnenwand in P_2 infolge des beginnenden Phasenübergangs induziert werden sollte, multipliziert mit den konstanten Faktoren 0,3 und 0,4. Auf die Berechnung von $I_{\max \text{ theor}}'$ und auf den Vergleich der eingezeichneten Kurven mit den Meßergebnissen wird weiter unten in der Diskussion noch eingegangen werden.

Um den Einfluß der Anfangsfeldstärke H_{i00} auf den Phasenübergang, der bereits in Fig. 5 sichtbar wurde, näher zu untersuchen, wurde eine Serie von Einschaltvorgängen oszillographisch aufgenommen, bei denen die Zeitkonstante konstant gehalten wurde und von verschiedenen Anfangsfeldern H_{i00} auf stets das gleiche Endfeld H_{i0} geschaltet wurde. In Fig. 6 ist die bei diesen Vorgängen beobachtete maximale Spannung V_{\max} über der Anfangsfeldstärke H_{i00} aufgetragen.

4. Diskussion

Zur Diskussion der vorstehenden experimentellen Ergebnisse seien zunächst einige der in I gewonnenen theoretisch abgeleiteten Beziehungen in einer Form wiedergegeben, die für den direkten Vergleich mit den Experimenten zweckmäßig ist. Ist \bar{r} der von der Zeit t abhängige Radius der zylindrischen Phasengrenze, dann ergibt sich für die Geschwindigkeit $(d\bar{r}/dt)_{t=t^*}$ zur Zeit t^* , also zu Beginn der Phasenumwandlung, aus den Gl. (39), (16), (17), (18) und (26) in I nach elementarer Zwischenrechnung

$$(d\bar{r}/dt)_{t=t^*} = \frac{1}{\sqrt{k_n}} \left\{ \sqrt{\left(\frac{dH_i}{dt} \right)_{t=t^*} \frac{1}{H_c}} + \frac{1}{4} \frac{1}{k_n r_i^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{r_i} \frac{1}{\sqrt{k_n}} \right\} \quad (2)$$

k_n ist eine Konstante, die von der elektrischen Leitfähigkeiten σ_n des normalleitenden Metalls abhängt und durch $k_n = 4\pi\sigma_n/c^2$ gegeben ist. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, r_i der Innenradius des Bleihohlzylinders. Wird σ_n im Gaußschen Maßsystem gemessen, r_i in cm, dann ergibt Gl. (2) die Geschwindigkeit in cm/sec. Die unter der Wurzel stehende Größe $(dH_i/dt)_{t=t^*}$, die zeitliche Änderung des Magnetfeldes an der Innenwand des Hohlzylinders zur Zeit $t=t^*$, kann aus Gl. (1) als Funktion von γ berechnet werden. Zunächst erhält man durch Differentiation von (1) nach der Zeit

$$dH_i/dt = (H_{i0} - H_{i00})\gamma e^{-\gamma t}. \quad (3)$$

Da t^* die Zeit ist, zu der das Magnetfeld H_i an der Innenwand gerade die kritische Feldstärke H_c erreicht hat, ergibt sich aus Gl. (1) weiter:

$$H_c = H_{i00} + (H_{i0} - H_{i00})(1 - e^{-\gamma t^*}) \quad (4)$$

und durch Umformung

$$e^{-\gamma t^*} = \frac{H_{i0} - H_c}{H_{i0} - H_{i00}}. \quad (5)$$

Einsetzen von (5) in (3) und (2) führt zu folgender Beziehung für die Geschwindigkeit der Phasengrenze zu Beginn der Umwandlung

$$\left(\frac{d\bar{r}}{dt}\right)_{t=t^*} = \frac{1}{\sqrt{k_n}} \left\{ \sqrt{\gamma \frac{H_{i0} - H_c}{H_c}} + \frac{1}{4} \frac{1}{k_n r_i^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{r_i} \frac{1}{k_n} \right\} \quad (6)$$

Gl. (6) zeigt den Einfluß der Zeitkonstante γ und der Größe $\frac{H_{i0} - H_c}{H_c}$ auf die Anfangsgeschwindigkeit der Phasengrenze. $\frac{H_{i0} - H_c}{H_c}$ bedeutet

den auf das kritische Feld H_c bezogenen Überschuß des eingeschalteten Magnetfelds H_{i0} über H_c .

Die nach Gl. (6) berechnete Geschwindigkeit der Phasengrenze ist keine Größe, die experimentell direkt beobachtet werden kann. Dies ist vielmehr die durch die Bewegung der Grenzfläche und durch die damit verbundene Flußänderung in der Spule P_2 induzierte Spannung V . Wie bereits bemerkt und in I näher ausgeführt, sind $d\bar{r}/dt$ und V einander in guter Näherung proportional. Aus den Gln. (54) und (69a) in I ergibt sich für die vorliegende Versuchsanordnung der Zusammenhang

$$d\bar{r}/dt \approx 4,36 V \quad \text{cm/s (V in Volt)}. \quad (7)$$

Durch Einsetzen von (7) in (6) erhält man die theoretisch zu erwartende Spannung $V_{\text{max theor}}$ (der Index max soll darauf hinweisen, daß es sich um die theoretisch zu erwartende maximale Spannung zu Beginn der Phasenumwandlung bei $t=t^*$, $H_i = H_c$ handelt) an der toroidalen Spule:

$$V_{\text{max theor}} = \frac{1}{4,36} \frac{1}{k_n} \left\{ \sqrt{\gamma \frac{H_{i0} - H_c}{H_c}} + \frac{1}{4} \frac{1}{k_n r_i^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{r_i} \frac{1}{k_n} \right\} \text{Volt} \quad (8)^*$$

$V_{\text{max theor}}$ wurde für konstantes $H_{i0} = 580$ Oe, $H_c = 544$ Oe als Funktion von γ berechnet. Für σ_n wurde der Wert $1,44 \cdot 10^{20}$ 1/s eingesetzt, der von F. SCHMEISSNER an einer Bleiprobe gleicher Herkunft früher gemessen wurde (unveröffentlicht) und der in I bereits bei der nume-

* In Gl. (8) und den folgenden ist unter $V_{\text{max theor}}$, bzw. weiter unten unter V und V_n stets die Spannung in Volt zu verstehen. Dies ist zweckmäßig zum direkten Vergleich mit den Experimenten. Alle anderen Größen im Anschluß an I im Gaußschen Maßsystem.

rischen Berechnung der Phasengrenzgeschwindigkeiten verwendet worden war. k_n wird damit $2,0 \text{ s/cm}^2$. — Da die beobachteten maximalen Spannungen stets kleiner waren als die theoretisch berechneten, wurde in Fig. 5 nicht $V_{\max \text{ theor}}$ selbst eingetragen, sondern die Kurven $0,3 V_{\max \text{ theor}}$ und $0,4 V_{\max \text{ theor}}$. Man erkennt, daß im Fall des Schaltens von 500 Oe nach 580 Oe die beobachteten Meßpunkte ziemlich gut auf der Kurve $0,3 V_{\max \text{ theor}}$ liegen. Nicht ganz so genau liegen die Meßpunkte beim Schalten von 0 auf das Endfeld 580 Oe um die Kurve $0,4 V_{\max \text{ theor}}$. Der Grund für die hier zu beobachtende größere Streuung der Meßwerte hat jedoch nichts mit den Eigenschaften des Supraleiters und dessen Umwandlung zur Normalleitung zu tun. Diese größere Streuung ist vielmehr auf die Versuchsanordnung zurückzuführen und hat folgende Gründe:

1. Der Phasenübergang und damit auch V_{\max} hängen sehr empfindlich vom Endfeld H_{i0} ab. Kleine Fehler in H_{i0} rufen daher große Fehler in V_{\max} hervor. H_{i0} setzt sich aus dem Anfangsfeld H_{i00} (welches im einen Fall 0 war) und dem geschalteten Feld $H_{i0} - H_{i00}$ zusammen. Während H_{i00} durch geeigneten Aufbau der Versuchsanordnung genügend konstant gehalten werden kann, treten im geschalteten Feld $H_{i0} - H_{i00}$ von Schaltvorgang zu Schaltvorgang kleine Unterschiede auf, die durch kleine Unterschiede im Thyatronstrom hervorgerufen werden und die um so größer sind, je größer der Thyatronstrom und das von ihm hervorgerufene Magnetfeld $H_{i0} - H_{i00}$ sind. Daraus ergibt sich, daß im Fall $H_{i00} = 0$, $H_{i0} - H_{i00} = 580 \text{ Oe}$ der Fehler von H_{i0} und damit die Streuung der Meßwerte von V_{\max} größer sein muß als im Fall $H_{i00} = 500 \text{ Oe}$, $H_{i0} - H_{i00} = 80 \text{ Oe}$.

2. Die Induktivität im felderzeugenden Stromkreis (L in Fig. 3) besitzt einen Eisenkern, dessen Suszeptibilität von der Stromstärke in L nicht unabhängig ist. Dies führt im Fall $H_{i00} = 0$ zu Abweichungen des Feldverlaufs von dem nach Gl. (1) gegebenen Verlauf und dies wiederum zu einer gewissen Unsicherheit in der Bestimmung von γ . Im Fall $H_{i00} = 500 \text{ Oe}$ (und auch bereits bei Anfangsfeldern $H_{i00} \geq 100 \text{ Oe}$) sind diese Abweichungen des Feldverlaufs von dem nach Gl. (1) nicht mehr feststellbar.

In Fig. 5 ist als Ordinatenmaßstab nicht nur die induzierte Spannung angegeben, sondern auch die dieser Spannung nach Gl. (7) proportionale Geschwindigkeit der Phasengrenze. Mit diesem Maßstab bedeuten die ausgezogenen Kurven die theoretisch berechnete maximale Geschwindigkeit mal 0,4 bzw. mal 0,3. Die experimentellen Punkte zeigen die beobachteten Maximalgeschwindigkeiten. Diese liegen also stets erheblich tiefer als die berechnete Geschwindigkeiten. Der Faktor 0,3 bzw. 0,4 mit dem die theoretische Anfangsgeschwindigkeit zu multiplizieren ist, um zum wirklichen Wert zu gelangen, wird möglicherweise

von Probe zu Probe und von Metall zu Metall verschieden sein. Eine Aussage darüber kann nicht gemacht werden, da nur der eine Bleihohlzylinder untersucht wurde.

In I waren verschiedene Möglichkeiten diskutiert worden, um die Abweichungen des beobachteten Phasenübergangs vom theoretisch zu erwartenden Verlauf unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke (s. Fig. 1) zu erklären. Danach sollte die Phasenumwandlung beim Einschalten der magnetischen Feldstärke an der Innenwand des Hohlzylinders nicht an allen Stellen gleichzeitig beginnen, sondern zuerst an einzelnen bevorzugten Stellen. Für diesen Beginn nur an einzelnen Stellen waren verschiedene mögliche Ursachen genannt:

a) Die Phasenumwandlung beginnt zwar in jedem Punkt unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke. Diese wird aber wegen unvermeidlicher kleiner Unregelmäßigkeiten der felderzeugenden toroidalen Wicklung nicht überall gleichzeitig erreicht, sondern zuerst nur an einzelnen Punkten.

b) Die Phasenumwandlung beginnt wieder wie bei a) unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke, diese hat jedoch verschiedene Werte für verschiedene Stellen an der Innenwand. Die Ursache hierfür kann zum Teil in der Mikrostruktur der Metalloberfläche liegen, die starke örtliche Veränderungen von H_c zur Folge hat. Dies wurde in (3) ausführlich dargelegt.

c) Es ist möglich, daß nach Überschreiten der kritischen Feldstärke nicht überall, wo H_c überschritten wird, eine Phasenumwandlung zur Normalleitung erfolgt, daß dies vielmehr nur an einigen ausgezeichneten Stellen der Oberfläche möglich ist. Vorgänge dieser Art wurden von FABER und PIPPARD⁵ diskutiert. Von den ausgezeichneten Stellen ausgehend, könnte sich die normalleitende Phase über die Zylinderinnenwand ausbreiten und erst wenn dieser Prozeß beendet ist, kann eine zylindrische Phasengrenze auftreten. Dies ist also erst nach einer gewissen Zeit der Fall, die durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit der sich die einmal entstandenen, normalleitenden Bereiche über die Innenfläche des Hohlzylinders ausbreiten und vom gegenseitigen Abstand der Stellen, an denen ein Übergang beginnen kann.

Es soll nun untersucht werden, welcher Zusammenhang zwischen der maximalen Spannung I_{max} und γ auf Grund der Vorstellung erwartet werden kann, nach welcher der Phasenübergang nicht an allen Stellen gleichzeitig beginnt, sondern zuerst an einigen bevorzugten Stellen.

⁵ FABER, T.E., and A.B. PIPPARD: Progress in Low Temperature Physics I, S. 166. Amsterdam: North Holland Publishing Company 1955.

Dazu sei zuerst bemerkt, daß in Gl. (8) für $V_{\max \text{ theor}}$ bei den verwendeten Werten von γ , H_{i0} , H_c , k_n und r_i die Größe $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{k_n r_i^2}$ klein ist gegenüber $\gamma \frac{H_{i0} - H_c}{H_c}$. Ebenso ist $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{k_n r_j}}$ klein gegenüber dem Wurzelausdruck. Man erhält daher in guter Näherung

$$V_{\max \text{ theor}} \approx \frac{1}{4,36} \frac{1}{\sqrt{k_n}} \sqrt{\frac{H_{i0} - H_c}{H_c}} \sqrt{\gamma} \text{ Volt.} \quad (9)$$

Diese Spannung wäre zu erwarten, wenn der Phasenübergang überall an der Hohlzylinderinnenwand gleichzeitig beginnt und somit eine zylindrische Phasengrenzfläche unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke in das Metall wandert. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall, der Übergang beginnt vielmehr zuerst an einzelnen Stellen. Es sei nun die Annahme gemacht, daß jede einzelne dieser Stellen zu der Spannung in der Induktionsspule P_2 infolge des an dieser Stelle in das Metall eindringenden Magnetflusses einen Beitrag leistet, der den gleichen zeitlichen Verlauf wie die theoretisch berechnete Kurve für die zylindrische Phasengrenze hat (Fig. 1b), dessen Größe jedoch für die einzelnen Stellen verschieden ist. Letztere seien durch einen Index $n = 1, 2, 3 \dots$ etwa in der Weise bezeichnet, daß Stellen, an denen der Phasenübergang später beginnt, die höhere Zahl zugeordnet ist. t_n^* sei die Zeit, bei welcher der Übergang an der Stelle n beginnt. Wenn die felderzeugende toroidale Wicklung P_1 kleine Unregelmäßigkeiten aufweist (Fall a), dann gilt anstatt Gl. (1) für das Magnetfeld H_{in} an der Stelle n nun

$$H_{in} = \frac{1}{a_n} \{H_{i00} + (H_{i0} - H_{i00})(1 - e^{-\gamma t})\}. \quad (10)$$

a_n ist eine Zahl, die von 1 nur wenig verschieden ist, eins wird, wenn H_{in} so groß ist wie die Feldstärke H_i , die der idealen toroidalen Spule ohne Unregelmäßigkeiten entspricht und daher ein Maß für die Abweichungen der magnetischen Feldstärke vom Sollwert. Der Übergang bei n beginne, wenn $H_{in} = H_c$. Für t_n^* ergibt sich dann aus (10):

$$t_n^* = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{H_{i0} - a_n H_c}{H_{i0} - H_{i00}}. \quad (11)$$

Für den Fall, daß die felderzeugende Spule zwar vollkommen gleichmäßig ist, daß aber infolge der Mikrostruktur der Metalloberfläche der Übergang zur Normalleitung nicht bei der Feldstärke H_c beginnt, sondern bei der Feldstärke $H_{c_n} = a_n H_c$ (Fall b) — a_n ist also nun ein Maß für die Abweichung der kritischen Feldstärke vom Idealwert H_c , der nur für die ungestörte, ebene Metalloberfläche gilt —, erhält man durch Gleichsetzen von H_{c_n} und H_i in Gl. (1) dieselbe Gl. (11) für t_n^* .

Im Fall c , wenn die Phasenumwandlung nicht sofort überall da beginnen kann, wo die kritische Feldstärke überschritten wird, läßt sich kein Ausdruck zur Berechnung von t_n^* angeben.

Der Beitrag V_n einer Stelle n zur Spannung in P_2 ist für $t < t_n^*$ Null, da dann an dieser Stelle noch kein Übergang begonnen hat. Bei $t = t_n^*$ springt V_n (s. Fig. 1b) auf den maximalen Wert und nimmt dann wieder ab. V_n läßt sich für $t > t_n^*$ mit den Koeffizienten b_{nm} in eine Potenzreihe nach $t - t_n^*$ entwickeln:

$$V_n = \sum_{m=0}^{\infty} b_{nm} (t - t_n^*)^m. \quad (12)$$

Die Beschränkung auf $t > t_n^*$ entfällt, wenn man die Sprungfunktion $E(t - t_n^*)$ einführt. Es ist $E = 0$ für $t < t_n^*$, $E = 1$ für $t > t_n^*$. Ohne Beschränkung des Wertes von t kann man nun schreiben:

$$V_n = E(t - t_n^*) \sum_{m=0}^{\infty} b_{nm} (t - t_n^*)^m. \quad (13)$$

Wie im Anhang gezeigt wird, sind die ersten beiden Glieder der Reihenentwicklung von V_n in guter Näherung proportional $|\gamma$ bzw. $|\gamma \cdot \gamma$. Sind c_{n0} und c_{n1} die Proportionalitätsfaktoren, dann ist $b_{n0} = c_{n0} |\gamma|$, $b_{n1} = c_{n1} |\gamma \cdot \gamma|$ und Gl. (13) schreibt sich nun:

$$V_n = E(t - t_n^*) \left\{ c_{n0} |\gamma| + c_{n1} |\gamma \cdot \gamma| (t - t_n^*) + \sum_{m=2}^{\infty} b_{nm} (t - t_n^*)^m \right\}. \quad (14)$$

Die Gesamtspannung in der Spule P_2 setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Stellen zusammen, deren Zahl N sei. Man erhält daher durch Summation über n :

$$\left. \begin{aligned} V &= \sum_{n=1}^N V_n \\ &= \sum_{n=1}^N \left[E(t - t_n^*) \left\{ c_{n0} |\gamma| + c_{n1} |\gamma \cdot \gamma| (t - t_n^*) + \sum_{m=2}^{\infty} b_{nm} (t - t_n^*)^m \right\} \right] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die experimentell aufgenommenen Spannungen V zeigen keine Unstetigkeiten. Die Beiträge der einzelnen Teilspannungen müssen daher so klein sein, daß der Spannungssprung, der jedesmal dann auftritt, wenn an einer neuen Stelle der Phasenübergang beginnt, zu klein ist, um vom Oszillographen aufgelöst zu werden.

Es wird nun als Näherung die Potenzreihenentwicklung jeweils nach dem zweiten Glied abgebrochen. Den Fehler, den man dabei begeht, ersieht man aus Fig. 1b. Die dort gestrichelt eingezeichnete Kurve wird bei Abbrechen nach dem zweiten Glied durch eine Gerade ersetzt, die bei $t - t_n^*$ den gleichen Ordinatenwert und die gleiche Steigung besitzt wie die theoretisch berechnete Kurve.

Gl. (15) lautet nun mit einiger Umstellung:

$$V \approx \sqrt{\gamma} \sum_{n=1}^N \{c_{n0} + c_{n1} \gamma (t - t_n^*)\} E(t - t_n^*). \quad (16)$$

Macht man von der Tatsache Gebrauch, daß $E(t - t_n^*)$ sich nicht ändert, wenn das Argument $t - t_n^*$ mit einer beliebigen Konstanten multipliziert wird und wählt man als Konstante die Größe γ , dann erhält man unter Beachtung von (11) aus (16):

$$V \approx \sqrt{\gamma} \sum_{n=1}^N \left\{ c_{n0} + c_{n1} \left(\gamma t + \ln \frac{H_{i0} - a_n H_c}{H_{i0} - H_{i00}} \right) \right\} E \left(\gamma t + \ln \frac{H_{i0} - a_n H_c}{H_{i0} - H_{i00}} \right). \quad (17)$$

Aus Gl. (17) können folgende Eigenschaften für die Spannung V abgelesen werden:

1. Die Summe ohne den vorstehenden Faktor $\sqrt{\gamma}$ ist Funktion der Zeit t . t kommt im Argument dieser Funktion nur im Produkt γt vor. Ändert sich γ , dann bedeutet dies nur eine Dehnung oder Verkürzung dieser Funktion entlang der t -Koordinate. Ein Maximum der Summe ändert sich dabei nicht. Das Maximum von V muß deshalb $\sqrt{\gamma}$ proportional sein. *Dies ist genau das Verhalten, welches in Fig. 5 zum Ausdrück kommt, da die Kurven $0,3 V_{\max \text{ theor}}$ und $0,4 V_{\max \text{ theor}}$ wegen Gl. (9) näherungsweise $\sqrt{\gamma}$ proportional sind.*

2. Das Maximum der Spannung V liegt bei einem bestimmten, unveränderlichen Wert von γt , der mit η bezeichnet werde. Ist t_{\max} die Zeit nach Beginn des Schaltvorgangs, zu der das Maximum auftritt, dann muß also gelten:

$$\gamma t_{\max} = \eta \quad (18)$$

t_{\max} ist daher proportional $1/\gamma$. Zur Prüfung dieser Beziehung wurden in Fig. 7 und 8 für zwei verschiedene Meßreihen die oszillographisch ermittelten Werte von t_{\max} über $1/\gamma$ aufgetragen.

Die Beziehung (18) ist so gut erfüllt, wie sich auf Grund der verschiedenen gemachten Vernachlässigungen bei der Herleitung nur erwarten läßt.

In den gleichen Figuren ist außerdem die Zeit t_1 ebenfalls über $1/\gamma$ aufgetragen. t_1 ist die Zeit, zu welcher der steile Spannungsanstieg in P_2 beginnt (s. Fig. 5, Mitte). Auch t_1 ist proportional $1/\gamma$. Dies muß so sein, da die gleiche Überlegung, die mit Gl. (17) und dem Maximalwert von V zu Gl. (18) führte, auch für $V=0$ bei Beginn des Anstiegs von V durchgeführt werden kann, wobei sich eine der Gl. (18) analoge Beziehung ergibt.

Die Übereinstimmung zwischen den Folgerungen aus Gl. (17) und (18) bezüglich V_{\max} , t_{\max} und t_1 , die sich in den Fig. 5, 7 und 8 zeigt, läßt den Schluß zu, daß die bei der Ableitung gemachte Annahme richtig

ist. Diese Annahme war, es sei hier wiederholt, daß an der Hohlzylinderinnenwand der Phasenübergang an verschiedenen Stellen zu verschiedenen

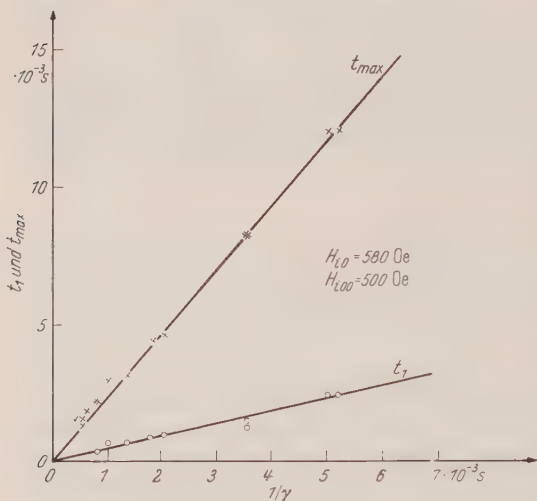


Fig. 7. Zusammenhang zwischen der Zeit t_1 , bei der Spannungsanstieg in der Induktionsspule P_2 beginnt, der Zeit t_{\max} , bei welcher das Maximum der Spannung V auftritt und der reziproken Zeitkonstanten $1/\gamma$. $H_{i0} = 580$ Oe. $H_{i00} = 500$ Oe

Ursachen, die dazu führen können, daß der Phasenübergang nicht an allen Stellen der Hohlzylinderinnenwand sofort beginnt, sondern zuerst

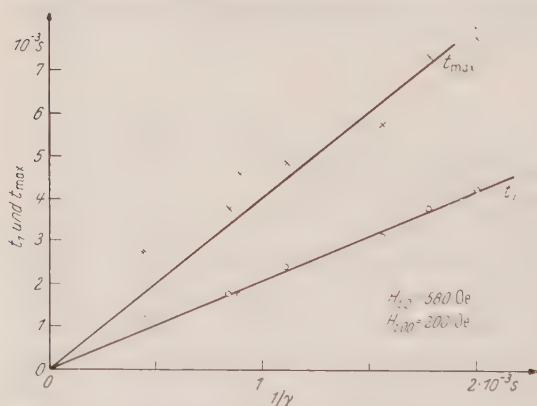


Fig. 8. Zusammenhang zwischen der Zeit t_1 , bei der Spannungsanstieg in der Induktionsspule P_2 beginnt, der Zeit t_{\max} , bei welcher das Maximum der Spannung V auftritt und der reziproken Zeitkonstanten $1/\gamma$. $H_{i0} = 580$ Oe, $H_{i00} = 200$ Oe

nur an einzelnen ausgezeichneten Stellen der Metalloberfläche) mit der gemachten Annahme verträglich. Dies aus folgenden Gründen: Bei der

verschiedenen Zeiten, überall jedoch unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke beginnen sollte. Jede Stelle sollte einen Beitrag zur Spannung V leisten, der den gleichen zeitlichen Verlauf haben sollte wie die theoretisch berechnete Spannung, die zu erwarten ist, wenn der Phasenübergang überall gleichzeitig an der Hohlzylinderinnenwand beginnt und sich sofort eine zylindrische Phasengrenze bilden würde. Von den drei bereits erwähnten möglichen

Ursachen, die dazu führen können, daß der Phasenübergang nicht an allen Stellen der Hohlzylinderinnenwand sofort beginnt, sondern zuerst nur an einzelnen Stellen, sind allerdings nur die Fälle a) und b) (Unregelmäßigkeiten der Feldstärke infolge Unregelmäßigkeiten der felderzeugenden Wicklung bzw. örtliche Veränderungen der kritischen Feldstärke infolge Mikrostruktur der Metalloberfläche), nicht jedoch der Fall c (Phasenumwandlung kann nicht überall an der Oberfläche beginnen, wo H_c überschritten wird, sondern

Herleitung von Gl. (17) wurde Gl. (11) benutzt, deren Gültigkeit voraussetzt, daß überall, wo die kritische Feldstärke H_c bzw. H_{c_n} für die Stelle n überschritten wird, sofort der Phasenübergang beginnt. Dies steht im Gegensatz zu Fall c. Außerdem liegt der Annahme, daß jede Stelle, an welcher ein Phasenübergang beginnt, zur Spannung V einen Beitrag liefert, der den gleichen zeitlichen Verlauf haben soll wie die ideale, zylindrische Phasengrenze, die Vorstellung zugrunde, daß sich an den einzelnen Stellen der Hohlzylinderinnenwand, an denen ein Übergang beginnt, eine Phasengrenze ausbildet, die sich an dieser Stelle gleich oder doch sehr ähnlich verhält, wie sich die zylindrische, ideale Phasengrenze gegebenenfalls verhalten würde. Letztere würde sich, sobald H_c an der Hohlzylinderinnenwand überschritten ist, dort bilden und dann senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien und in Richtung der Normalen der Metalloberfläche in den Supraleiter wandern. Anders würden jedoch die Verhältnisse im Falle c liegen. Die Umwandlung würde nicht an allen Stellen der Hohlzylinderinnenwand beginnen, an denen H_c überschritten wird, sondern nur an einigen ausgezeichneten Stellen, an denen besondere Gründe vorliegen, die die erste Bildung der normalleitenden Phase erleichtern. Als solche Gründe könnten z.B. (s. dazu ⁵⁾ Gitterfehler im Metall, eingelagerte Verunreinigungen oder ähnliches in Frage kommen. Breitet sich die normalleitende Phase, von diesen ausgezeichneten Stellen aus beginnend, über die innere Oberfläche des Hohlzylinders aus, soweit dort die kritische Feldstärke bereits überschritten ist, dann bedeutet dies im wesentlichen die Bewegung von Phasengrenzen mit Fortschrittrichtung parallel zur Metalloberfläche. Diese Art der Bewegung ist aber grundsätzlich so verschieden von der einer idealen zylindrischen Grenzfläche, daß die induzierte Spannung in P_2 sicher einen ganz anderen zeitlichen Verlauf und eine ganz andere Abhängigkeit von γ aufweisen müßte, entgegen der bei Herleitung der Gl. (17) und (18) gemachten Annahme.

Auch eine andere Überlegung schließt als Ursache für das nicht gleichzeitige Beginnen des Phasenübergangs Vorgänge nach Fall c, wenn auch nicht vollständig, so doch weitgehend aus. Wird nämlich das Magnetfeld eingeschaltet, dann könnten sich aus einer der in a), b) oder c) erwähnten Ursachen zuerst einzelne, normalleitende Bereiche bilden. Nach einiger Zeit sind diese Bereiche so groß und zahlreich, daß die normalleitende Phase die ganze Hohlzylinderinnenwand bedeckt. Von diesem Augenblick an besteht dann eine zylindrische Phasengrenze, wie sie der Theorie in I zugrunde liegt. Dies zeigt sich daran, daß dann die theoretisch berechnete und die experimentell beobachtete Spannung übereinstimmen, was kurz nach dem Maximum der Fall ist (s. Fig. 1 b). Für den Fall a und b wurde das Verhalten des Spannungsmaximums V_{\max} und von t_{\max} bei einer Änderung von γ berechnet und mit den

Experimenten in Einklang gefunden. Im Fall c breiten sich die normalleitenden Bereiche entlang der Hohlzylinderinnenwand aus, bis diese ganz bedeckt ist. Die Zeit, die dazu nötig ist, hängt ab von der Zahl der Stellen, an denen der Phasenübergang beginnt, von ihrem gegenseitigen Abstand und von der Geschwindigkeit, mit der die normalleitenden Bereiche sich seitlich ausbreiten. Diese Geschwindigkeit wird dann ihren größten Wert haben, wenn das Einschalten des Magnetfeldes möglichst schnell erfolgt, wenn also $1/\gamma$ gegen Null geht, weil in diesem Fall die Ausbreitung der normalleitenden Bereiche in einem Magnetfeld erfolgt, welches praktisch stets den Wert $H_{i0} > H_c$ hat. Für $1/\gamma \rightarrow 0$ ist aber immer noch eine gewisse Zeit erforderlich, bis bei der maximalen Ausbreitungsgeschwindigkeit im Feld H_{i0} die Bereiche sich zur geschlossenen, normalleitenden Haut an der Zylinderinnenwand zusammengeschlossen haben. Träfe also der Fall c zu, dann wäre für $1/\gamma \rightarrow 0$ zu erwarten, daß t_{\max} einem endlichen Wert zustrebt und nicht dem Wert 0, der sich aus Gl. (18) ergibt. Betrachtet man die Fig. 7 und 8, dann zeigt sich tatsächlich für kleine Werte von $1/\gamma$ eine gewisse Abweichung des t_{\max} vom proportionalen Verlauf mit $1/\gamma$ in dem Sinne, daß t_{\max} mit $1/\gamma \rightarrow 0$ einem konstanten Wert zustrebt. Da sich die Abweichungen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Punkte bewegen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob sie zum Ausdruck bringen, daß bei schnellen Schaltvorgängen (kleinen $1/\gamma$) Vorgänge nach c) zusätzlich zu a) und b) eine Rolle spielen oder nicht. Sicher kann jedoch gesagt werden, daß der Anteil, den diese Vorgänge bei Beginn des Phasenübergangs spielen, in dem untersuchten Bereich wenigstens bei größeren Werten von $1/\gamma$ ($1/\gamma > 4 \cdot 10^{-3}$ s) klein ist gegenüber dem Anteil, der den Vorstellungen der Fälle a) und b) entspricht. Dies ergibt sich daraus, daß die gemessenen Werte von t_{\max} bei größeren Abszissenwerten, wenn überhaupt, dann jedenfalls nur eine sehr kleine Abweichung vom proportionalen Verlauf mit $1/\gamma$ erkennen lassen.

Als hauptsächliches Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich nun feststellen, daß die in I gefundenen Abweichungen des experimentell beobachteten Verlaufs des Phasenübergangs vom theoretisch berechneten unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke nicht etwa bedeuten, daß die Theorie in diesem Bereich versagt. Sie stellen vielmehr eine Bestätigung derselben dar, da sich die Eigenschaften der Abweichungen zwanglos mit Hilfe der bisherigen theoretischen Vorstellungen erklären lassen, sofern man nur die unvermeidlichen, kleinen Inhomogenitäten des Magnetfelds und die Wirkungen der ebenfalls unvermeidlichen Struktur der Oberfläche des Supraleiters berücksichtigt.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen zu Fig. 6, in welcher die maximale Spannung V_{\max} bei konstantem γ , konstantem H_{i0} , aber veränderlicher Anfangsfeldstärke H_{i00} aufgetragen ist. Es zeigt sich,

daß V_{\max} etwa 25 % kleiner ist, wenn die Feldstärke H_{i00} in der Nähe, jedoch unterhalb der kritischen Feldstärke liegt, als wenn vom Feld $H_{i00} = 0$ aus auf das Endfeld geschaltet wird. Auch bei Anfangsfeldern, die weit unterhalb der kritischen Feldstärke H_c liegen, ist bereits ein Abfall von V_{\max} zu bemerken. Man muß wohl annehmen, daß bereits bei so geringen Feldstärken an einzelnen Stellen der Hohlzylinderinnenwand normalleitende Bereiche entstehen können. Dies wurde bereits früher auf Grund von Messungen der Eindringtiefe des Magnetfeldes⁴ vermutet. Dann ist es verständlich, daß die maximale Spannung verschieden groß ist, je nachdem, ob das Magnetfeld von einem Wert H_{i00} ausgehend auf den Endwert H_{i0} geschaltet wird oder von 0 zum gleichen Endwert. Im ersten Fall waren die normalleitenden Bereiche, die dem Anfangsfeld H_{i00} entsprechen, bei Beginn des Schaltvorgangs bereits voll ausgebildet, im zweiten Falle mußten sie sich erst bilden. Es scheint jedoch zur Zeit nicht möglich, etwas Genaueres über das Zustandekommen des Zusammenhangs in Fig. 6 auszusagen, insbesondere scheint es nicht möglich, den Zusammenhang zwischen H_{i00} und V_{\max} irgendwie quantitativ zu erfassen, ohne genauere Einzelheiten über Art, Zahl und Form der normalleitenden Bereiche bei unterkritischen Feldern zu wissen.

Herrn Prof. W. MEISSNER bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Die Durchführung der Arbeit wurde durch Beihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür hier vielmals gedankt sei.

Anhang

Es wird folgendes behauptet: Entwickelt man die, durch eine ideale, zylindrische Phasengrenze induzierte Spannung V nach Potenzen von $t - t^*$ im Bereich $t > t^*$, wobei t^* die Zeit ist, zu welcher die kritische Feldstärke an der Zylinderinnenwand gerade überschritten wird und der Phasenübergang beginnt, dann sind die ersten beiden Glieder dieser Entwicklung näherungsweise $\sqrt{\gamma}$ und $\sqrt{\gamma} \cdot \gamma$ proportional.

1. Da die Rechnungen in I ergeben hatten, daß die Spannung V der Geschwindigkeit der Phasengrenze in guter Näherung proportional ist [Gl. (7) dieser Arbeit], genügt es zum Beweis obenstehender Behauptung, zu zeigen, daß die ersten Glieder der Potenzreihenentwicklung der Geschwindigkeit nach $t - t^*$ näherungsweise $\sqrt{\gamma}$ und $\sqrt{\gamma} \cdot \gamma$ proportional sind.

2. Zur Berechnung der Geschwindigkeit waren in I folgende Bezeichnungen eingeführt worden:

$$\zeta = \frac{r}{r_0} - \frac{r_i}{r_0} = \frac{r}{r_0} - \zeta_i \quad [\text{I, Gl. (16)}] \quad (19)$$

mit

$$\zeta_i = \frac{r_i}{r_0}; \quad r_0 = \sqrt{l_0/k_n}; \quad t_0 = 1 \text{ Sekunde} \quad [\text{I, Gl. (18)}]$$

$$\tau = \frac{t - t^*}{t_0} \quad [\text{I, Gl. (17)}] \quad (20)$$

r ist der Abstand von der Achse des Hohlzylinders allgemein, der Radius der Phasengrenze wurde mit \bar{r} bezeichnet. $\bar{\zeta} = \frac{\bar{r}}{r_0} - \frac{r_i}{r_0} = \frac{\bar{r}}{r_0} - \zeta_i$ ist dann der reduzierte

Abstand der Phasengrenze von der Hohlzylinderinnenwand, $d\bar{\zeta}/d\tau$ die Geschwindigkeit der Phasengrenze in den reduzierten Koordinaten $\bar{\zeta}$ und τ . Für diese Geschwindigkeit wurde in I folgende Differentialgleichung für den bei diesen Experimenten wirklichen Fall abgeleitet, daß Temperaturänderungen des Hohlzylinders beim Phasenübergang infolge der Übergangswärme und der Wirbelströme vernachlässigt werden können [I, Gl. (35)]:

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{a_0(\tau) - (\bar{\zeta} + \zeta_i)}{\bar{\zeta}(\bar{\zeta} + \zeta_i)}. \quad (21)$$

Die Anfangsbedingung für die Lösung von (21) lautet: $\tau = 0$, $\bar{\zeta} = 0$. $a_0(\tau)$ ist durch den Verlauf des äußeren Magnetfeldes vorgegeben. Aus I, Gl. (26) ergibt sich

$$\zeta_i \cdot H_i/H_c = a_0(\tau). \quad (22)$$

Einsetzen von Gl. (1) in Gl. (22) ergibt bei Beachtung von Gl. (4)

$$a_0(\tau) = \zeta_i \frac{H_{i0}}{H_c} \left(1 - \frac{H_{i0} - H_c}{H_{i0}} e^{-\gamma(t-t^*)} \right) = \zeta_i \frac{H_{i0}}{H_c} \left(1 - \frac{H_{i0} - H_c}{H_{i0}} \cdot e^{-\gamma t_0 \tau} \right). \quad (23)$$

3. Es soll nun $d\bar{\zeta}/d\tau$ in eine Potenzreihe nach τ für $\tau > 0$ mit den Entwicklungskoeffizienten A_n entwickelt werden:

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = A_0 + A_1 \tau + \dots \quad (24)$$

$$A_0 = \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0}; \quad A_1 = \left(\frac{d^2 \bar{\zeta}}{d\tau^2} \right)_{\tau=0}. \quad (24a)$$

Die Berechnung von A_0 und A_1 erfolgt aus Gl. (21). Es ist jedoch zu beachten, daß wegen der Anfangsbedingung $\bar{\zeta} = 0$, $\tau = 0$ und wegen Gl. (23) die rechte Seite von Gl. (21) unbestimmt wird, wenn $\tau \rightarrow 0$ geht. Differenzieren des Zählers und Nenners der rechten Seite von Gl. (21) nach τ ergibt, wie in I, Gl. (39) bereits angeschrieben:

$$A_0 = \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \frac{1}{\zeta_i} \left\{ \zeta_i \left(\frac{da_0}{d\tau} \right)_{\tau=0} - \frac{1}{4} \right\}. \quad (25)$$

Zur Berechnung von A_1 ist zunächst Gl. (21) nach τ zu differenzieren. Der entstehende Ausdruck wird wieder unbestimmt für $\tau \rightarrow 0$. Auch hier sind Zähler und Nenner einzeln nach τ zu differenzieren, worauf der Übergang $\tau \rightarrow 0$ durchgeführt werden kann. Man erhält:

$$A_1 = \left(\frac{d^2 \bar{\zeta}}{d\tau^2} \right)_{\tau=0} = \frac{\left(\frac{d^2 a_0}{d\tau^2} \right)_{\tau=0} - 2 \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0}^3}{3\zeta_i \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0} + 1}. \quad (26)$$

Um den Beitrag der einzelnen Glieder in (25) und (26) zu erkennen, wurden diese unter Verwendung von Gl. (23) und (25) für den größten und kleinsten Wert von γ (γ_{\max} , γ_{\min}) numerisch berechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle wiedergegeben:

Tabelle

	$\zeta_i \left(\frac{da_0}{d\tau} \right)_{\tau=0}$	$\left(\frac{d^2 a_0}{d\tau^2} \right)_{\tau=0}$	$2 \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0}^3$	$3\zeta_i \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0}$
$\gamma_{\max} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ t/s}$. .	1380	760 000	3040	110
$\gamma_{\min} = 0,12 \cdot 10^3 \text{ t/s}$. .	90	3400	46,8	27,3

Die Tabelle zeigt, daß man die Gl. (25) und (26) folgendermaßen vereinfachen kann, wenn man einen Fehler von etwa 5% im ungünstigsten Fall in Kauf nimmt:

$$A_0 = \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0} \approx \frac{1}{\zeta_i} \sqrt{\zeta_i \left(\frac{da_0}{d\tau} \right)_{\tau=0}}, \quad (27)$$

$$A_1 \approx \left(\frac{d^2 a_0}{d\tau^2} \right)_{\tau=0} / 3\zeta_i \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0}. \quad (28)$$

Aus Gl. (23) erhält man durch Differenzieren und mit $\tau = 0$:

$$\left(\frac{da_0}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \zeta_i \frac{H_{i0} - H_c}{H_c} \gamma t_0 \quad (29)$$

und durch nochmaliges Differenzieren:

$$\left(\frac{d^2 a_0}{d\tau^2} \right)_{\tau=0} = -\zeta_i \frac{H_{i0} - H_c}{H_c} \gamma^2 t_0^2. \quad (30)$$

Aus Gl. (27) folgt mit der Genauigkeit der hier verwendeten Näherungen durch Einsetzen von Gl. (29) und unter Beachtung von (24a):

$$A_0 = \left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0} \sim |\gamma|. \quad (31)$$

Durch Einsetzen von Gl. (30) und (27) in (28) folgt mit (31) in gleicher Näherung:

$$A_1 \sim \frac{\gamma^2}{|\gamma|} = |\gamma| \cdot \gamma. \quad (32)$$

Da nach (31) und (32) die ersten beiden Koeffizienten der Potenzreihenentwicklungen der Geschwindigkeit näherungsweise proportional $|\gamma|$ bzw. $|\gamma| \cdot \gamma$ sind, gilt Entsprechendes wegen der im Anhang unter Ziffer 1 gemachten Bemerkungen auch für die Potenzreihenentwicklung von V , was zu beweisen war.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

Über die Energiebänder der Kettengitter vom Selen-Typ

Von

ERNST BEHRENS

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. März 1961)

Die Bandstruktur der Kettengitter wurde für den fast kubischen Grenzfall in Blochscher Näherung untersucht und das Ergebnis mit dem von REITZ¹ für das extreme Kettengitter verglichen. Für die beiden Grenzfälle ergab sich ein ähnlicher Verlauf der p -Bänder in Kettenrichtung, so daß man unschwer interpolieren kann.

Die Kettengitter vom Selen-Typ sind mit den Schichtengittern vom Wismut-Typ in mancher Beziehung verwandt. Auch ihr Gitter stellt einen Übergang dar zwischen einem Metall- und einem Valenzgitter. Die beiden Grenzfälle sind hier das extreme Kettengitter, in dem jedes Atom zwei Valenzarme zu seinen beiden nächsten Nachbarn betätigt, und wiederum das einfache kubische Gitter. Die Skala der von der Natur realisierten Möglichkeiten ist für die Elemente der sechsten Gruppe sogar noch reichhaltiger als für die der fünften Gruppe. Sie reicht vom zweiatomigen Sauerstoffmolekül mit Doppelbindung über die Ringstrukturen des Schwefels und die Kettengitter von Selen und Tellur bis zum kubischen Gitter des Poloniums.

Im Prinzip könnten wir also dieselben Betrachtungen, die wir für die Schichtengitter durchführten², auch für die Kettengitter anstellen. Wie wir dort eine schmale Bandüberlappung fanden, so würden wir hier eine kleine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband feststellen, die für die Halbleitereigenschaften der betreffenden Stoffe verantwortlich ist. Dieses Programm ist aber für die Kettengitter wegen der geringeren Symmetrie nicht so leicht durchzuführen wie für die Schichtengitter. (Die Elementarzelle enthält hier drei Atome!)

REITZ¹ hat das extreme Kettengitter mit rechtwinkliger Zackung behandelt. (Die wahren Winkel sind $105,5^\circ$ für Selen und $102,6^\circ$ für Tellur). Berücksichtigt man nur das größte Kopplungsintegral K_σ zwischen nächsten Nachbarn, so spaltet jeder p -Zustand eines Atoms auf in je einen unteren bindenden, mittleren nicht bindenden und oberen lockernden Zustand. Die bindenden und nicht bindenden Zustände sind besetzt, die lockernden sind leer – auf dieser Stufe der Näherung haben

¹ REITZ, J. R.: Phys. Rev. **105**, 1233 (1957).

² BEHRENS, E.: Z. Physik **161**, 279 (1961).

wir also ein ideales Valenzgitter. Nimmt man das nächst größere Koppelintegral K_π hinzu, so spalten die Zustände in drei schmale, je dreifach entartete Bänder auf. Die Entartung wird aufgehoben durch die x - y - z -Wechselwirkung, die entweder durch das x - y -Kopplungsintegral R zwischen übernächsten Nachbarn oder durch die Abweichung des Valenzwinkels von 90° zu berücksichtigen ist. REITZ wählte die zweite Möglichkeit; Fig. 4c zeigt die von ihm erhaltene Bandstruktur. Er zeigte ferner, daß das unterste Band von darunterliegenden s -Zuständen

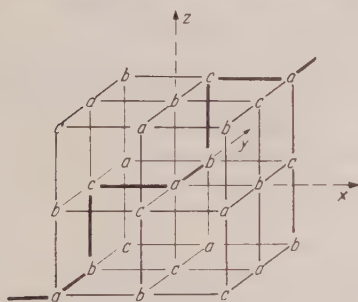


Fig. 1

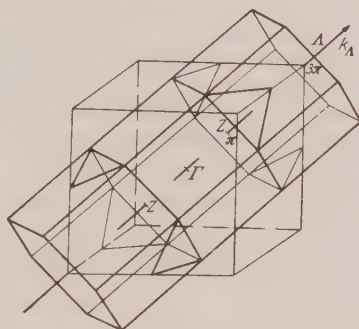


Fig. 2

Fig. 2. Erste Brillouinsche Zone des fast kubischen Kettengitters. Die beiden in A -Richtung angrenzenden Zonen sind mit eingezeichnet

und das oberste Band von darüberliegenden d -Zuständen nur unwesentlich beeinflusst werden.

Wir wollen hier den anderen Grenzfall behandeln, das fast kubische Kettengitter. Fig. 1 zeigt ein solches Gitter; die drei Atome in der Elementarzelle sind mit a , b , c bezeichnet. Die erste Brillouinsche Zone, ein regelmäßiges sechseckiges Prisma, das in Kettenrichtung orientiert ist, ist in Fig. 2 dargestellt. Um die Bandstruktur des fast kubischen Kettengitters zu erhalten, brauchen wir also nur die Bänder des kubischen Gitters von den drei Punkten $(k_x, k_y, k_z) = (0, 0, 0)$; $\pm \frac{2\pi}{3}(1, 1, 1)$ aus aufzutragen und die Überschneidungen zwischen Bändern verschiedenen Symmetriecharakters aufzulösen. Die Raumgruppe des Kettengitters wurde von ASENDORF³ untersucht, dessen Bezeichnungen wir im folgenden verwenden. Da wir nur mit p -Funktionen rechnen, erhalten wir für das kubische Gitter die Matricelemente (mit den alten Bezeichnungen²):

$$H_{xx} = W + 2K_\sigma \cos k_x + 2K_\pi (\cos k_y + \cos k_z) + \\ + 4K_1 (\cos k_x \cos k_y + \cos k_x \cos k_z) + 4K_2 \cos k_y \cos k_z \\ H_{xy} = 4R \sin k_x \sin k_y.$$

³ ASENDORF, R.H.: J. Chem. Phys. **27**, 11 (1957).

Fig. 4a zeigt die erhaltene Bandstruktur ohne Auflösung von Überschneidungen für die Achse $k_x = k_y = k_z = \frac{k_A}{3} (A)$.

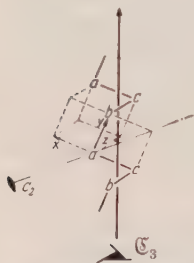


Fig. 3. Einzelne Kette

Um beurteilen zu können, in welcher Weise die Überschneidungen aufzulösen sind, haben wir die Symmetrieverhältnisse auf der A -Achse und in den beiden Punkten $k_A = 0 (I')$ und $k_A = \pi (Z)$ zu untersuchen (Fig. 3). Für einen beliebigen Punkt der A -Achse ist als Symmetrieelement nur die dreizählige Schraubung \mathcal{C}_3 in Kettenrichtung zu beachten. Wir haben eine Rechtsschraube gewählt, was aber unwesentlich ist. In den Punkten I' und Z tritt noch eine zweizählige Drehung C_2 senkrecht zur Kettenrichtung hinzu.

Die Wellenfunktion des Gitterelektrons nähern wir in bekannter Weise an durch eine Linearkombination aus Blochschen Summen über die p -Funktionen der a -, b -, c -Atome:

$$\Phi = \xi_a x_a + \xi_b x_b + \xi_c x_c + \eta_a y_a + \eta_b y_b + \eta_c y_c + \zeta_a z_a + \zeta_b z_b + \zeta_c z_c.$$

Auf der A -Achse zerfallen die neun p -Bänder in je drei des Symmetriecharakters A_1, A_2, A_3 . Die symmetrisierten Funktionen sind $(\omega = \exp(\frac{2\pi i}{3}))$:

$$\begin{aligned} A_1: \varphi_1 &= x_a + y_b + z_c; & \psi_1 &= x_b + y_c + z_a; & \chi_1 &= x_c + y_a + z_b \\ A_2: \varphi_2 &= x_a + \omega^2 y_b + \omega z_c; & \psi_2 &= \omega^2 x_b + \omega y_c + z_a; & \chi_2 &= \omega x_c + y_a + \omega^2 z_b \\ A_3: \varphi_3 &= x_a + \omega y_b + \omega^2 z_c; & \psi_3 &= \omega x_b + \omega^2 y_c + z_a; & \chi_3 &= \omega^2 x_c + y_a + \omega z_b. \end{aligned}$$

Für die beiden Punkte I' und Z ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} I'_1: \varphi_1 - \chi_1 & Z_1: \varphi_3 - \chi_3 \\ I'_2: \varphi_1 + \chi_1; \psi_1 & Z_2: \varphi_3 + \chi_3; \psi_3 \\ {}^2I'_3: \varphi_2 + \chi_3; \psi_2 + \psi_3; \chi_2 + \varphi_3 & {}^2Z_3: \varphi_1 + \chi_2; \psi_1 + \psi_2; \chi_1 + \varphi_2 \\ & \varphi_2 - \chi_3; \psi_2 - \psi_3; \chi_2 - \varphi_3 \quad \varphi_1 - \chi_2; \psi_1 - \psi_2; \chi_1 - \varphi_2. \end{array}$$

Mit Hilfe dieser Funktionen können wir die Zustände in den Punkten I' und Z für den fast kubischen Fall nach den Symmetriecharakteren des Kettengitters klassifizieren und die durch die kubische Symmetrie bedingten Entartungen qualitativ aufheben. Das Ergebnis zeigt Fig. 4b.

Man erhält also schon in dieser Näherung eine Trennung der Bänder in eine untere, mittlere und obere Gruppe von je drei Bändern verschiedenen Symmetriecharakters. Die Reihenfolge der Bänder innerhalb einer Gruppe mit eventuell auftretenden Überschneidungen läßt sich

nicht so einfach feststellen und würde eine nähere Untersuchung erfordern. Die Isolatorlücke ist wie beim extremen Kettengitter bei $k_A = \pi$ am kleinsten und hängt im wesentlichen davon ab, wie weit sich der Zustand Z_1 von den beiden darüberliegenden Zuständen Z_2 und Z_3 entfernt.

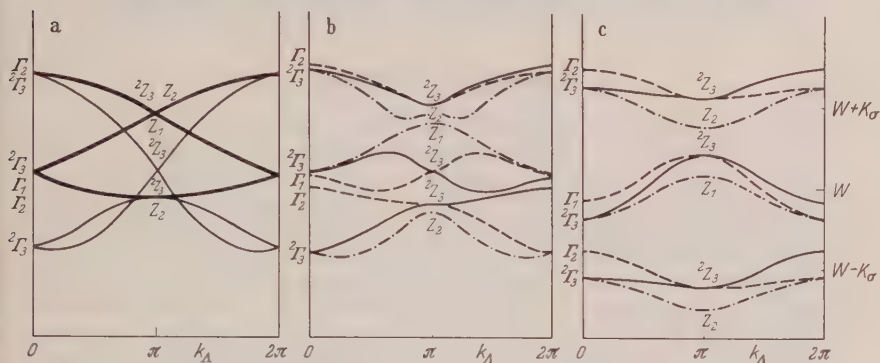


Fig. 4 a—c. p -Bänder des Kettengitters auf der Symmetrieachse A .
 a Fast kubisches Gitter, ——— doppelte, ——— einfache Bänder; b Kettengitter;
 c Extr. Kettengitter (nach REITZ¹), — — — A_1 -, ——— A_2 -, - · - · - A_3 -Bänder

In anderen Richtungen des Wellenzahlraumes läßt sich die Bandstruktur wegen der geringeren Symmetrie nicht so einfach aus den Bändern des kubischen Gitters gewinnen. Für das extreme Kettengitter sind die Richtungen senkrecht zur A -Achse ohnehin nicht interessant, da in diesem Falle die Energie nur von der Komponente k_A abhängt.

Herrn Professor F. HUND möchte ich für anregende Diskussionen herzlich danken.

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore 12, India

Raman Spectra of Crystalline Double Sulphates

By

V. ANANTHANARAYANAN

With 3 Figures in the Text

(Received December 10, 1960)

Raman spectra of single crystals of $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ where $M = Mg, Zn, Ni$ or Co have been recorded for the first time using $\lambda 2537$ as the exciting radiation. The corresponding five single sulphates have also been studied. Interesting results concerning the substitution of magnesium, zinc, nickel or cobalt in the double sulphate lattice on the sulphate frequencies are observed. The lattice spectra of these double sulphates are analysed group theoretically and discussed in relation to the lattice spectra of the corresponding individual sulphates. Certain new results concerning the Raman spectra of the individual sulphates have also been obtained and in the case of $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ the spectrum has been recorded for the first time.

1. Introduction

Many hydrated bivalent sulphates form with potassium sulphate, double sulphates with six molecules of water of crystallisation having the general formula $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ where M can be any one of the following bivalent elements magnesium, zinc, nickel, cobalt, etc. These complex sulphates are known to crystallise in the monoclinic class. The complete data on their optical and morphological properties are also available (TUTTON^{1,2}). The Raman spectra of single crystals of these mixed sulphates have not been investigated so far. Single crystals of these sulphates could be easily prepared and they are found to be transparent to the ultraviolet radiation. Their Raman spectra have therefore been recorded using $\lambda 2536.5$ A.U. as exciter and the results are given here. For the sake of comparison the Raman spectra of the single crystals of potassium, magnesium, zinc, nickel and cobalt sulphates have also been recorded by the author.

Raman spectra of potassium magnesium and potassium zinc sulphates hexahydrates in the powder form were recorded by THEIMER³ using visible excitation. He reported only three lines and one line respectively in the two cases besides the water bands. Raman spectra of single crystals of potassium, magnesium and zinc sulphates were

¹ TUTTON, A.E.H.: J. Chem. Soc. **63**, 337 (1893).

² TUTTON, A.E.H.: J. Chem. Soc. **69**, 344 (1896).

³ THEIMER, O.: Mh. Chem. **81**, 301 (1950).

studied among others by SHANTAKUMARI^{4,5} in this Laboratory. BOUHET and LAFONT⁶ recorded the Raman spectrum of magnesium sulphate heptahydrate, while NARAYANAN⁷ recorded the spectrum of nickel sulphate heptahydrate in this Laboratory. Cobalt sulphate heptahydrate has not been investigated so far.

2. Experimental Details

Single crystals of the individual sulphates were grown from the aqueous solutions of the pure substances by the method of slow evaporation. The solutions of the individual sulphates containing the component salts in their molar proportions were mixed and the crystals of the double sulphates were grown from the resulting mixture (TUTTON¹). Crystals grown by this method were fairly flawless and transparent with well developed faces. Crystals measuring $2 \times 2 \times 1$ cm were easily grown. Their spectra were recorded with λ 2536.5 radiation as exciter. Using a Hilger medium quartz (E_3) spectrograph having a dispersion of $140 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ in the λ 2537 region, and with a slit width of 0.025 mm, exposures of the order of eight to ten hours were found to be sufficient to get intense pictures. In all the cases the incident light was normal to $p(110)$ face and the scattered light was taken parallel to $p(110)$ face and roughly perpendicular to $c(001)$ face. These faces were identified by morphological data given by TUTTON¹. For all the single sulphates except potassium sulphate a quartz lens was used to condense the light on the crystals in order to prevent any damage to the specimen. With the condensing lens exposures of the order of five days were necessary to get fairly intense pictures. The spectrum of the potassium sulphate was recorded with the arc close to the crystal and an exposure time of fifteen hours. The recorded spectra of nickel and cobalt sulphates correspond to those of the room temperature modifications. This was ensured by maintaining the temperature of the crystals well below their transition temperatures and keeping the surrounding atmosphere saturated with water vapour.

Raman spectra of $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were also recorded using the Hilger E_1 quartz spectrograph having a dispersion of $40 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ in the λ 2537 region. With a slit width of 0.065 mm exposures of the order of four days were necessary to get fairly intense pictures. The crystal orientation was the same as that used for taking photographs with the smaller spectrograph.

⁴ SHANTAKUMARI, C.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **37**, 393 (1953).

⁵ SHANTAKUMARI, C.: Ph. D. Thesis submitted to the Travancore University 1952.

⁶ BOUHET, CH., and R. LAFONT: J. Chim. Phys. **46**, 66 (1949).

⁷ NARAYANAN, P. S.: Unpublished.

The negatives were measured with the aid of a Hilger cross slide micrometer reading upto 0.001 mm. The frequency shifts reported are the average of three independent measurements in the majority of the cases. The frequency shifts of the water band maxima and few extremely feeble lines and bands had to be estimated from the microphotometer tracings.

Table 1

K_2SO_4	$MgSO_4$ 7 H_2O	$ZnSO_4$ 7 H_2O	$NiSO_4$ 7 H_2O	$CoSO_4$ 7 H_2O
	42 ($\frac{1}{2}$)	47 (1)		
54 ($\frac{1}{2}$)	60 (8)	58 (10)	59 (8)	
73 ($\frac{1}{2}$)	72 (8)	72 (7)	74 (6)	75 (2)
85 ($\frac{1}{2}$)			88 (1)	
92 (1)	91 ($\frac{1}{2}$)			95 (2)
107 (4)	103 (2)	101 (6)	106 (3)	106 ($\frac{1}{2}$)
		113 (6)		
131 (1)	125 (4)	130 (5)	130 ($\frac{1}{2}$)	
140 (1)				138 (10)
160 ($\frac{1}{2}$)	155 (3)		150 (6)	159 ($\frac{1}{2}$)
	171 (2)			
		200 ($\frac{1}{2}$)	204 (2)	184 (10)
	210 (2)	215 (3)		207 ($\frac{1}{2}$)
	238 (1)	243 (10)	228 (2)	
	253 (8)		251 (12)	247 (10)
	304 ($\frac{1}{2}$)			317 (1)
	366 (3)	*373 (2)		
		397 (3)	402 (3)	*380 (3)
ν_2SO_4 { 447 (3)	444 (10)	442 (10)	442 (9)	446 (10)
455 (10)	462 (10)	461 (10)	463 (9)	465 (10)
ν_3SO_4 { 620 (3)	*613	*609	*610	*615
628 (3)	*622	*620		
	748 (0)	758 (0)		762 ($\frac{1}{4}$)
			780 ($\frac{1}{2}$)	
			808 ($\frac{1}{4}$)	
			851 ($\frac{1}{4}$)	
	844 (0)		886 ($\frac{1}{2}$)	
		886 (0)		
ν_1SO_4 { 904 ($\frac{1}{2}$)		918 (0)		
985 (20)	986 (20)	986 (20)	987 (20)	978 (20)
	1063 (8)	1061 (8)	1059 (9)	
ν_4SO_4 { 1092 (4)	1084 ($\frac{1}{2}$)	1090 (1)	1098 (2)	
	1100 (2)	1102 (3)		1101 (8)
1108 (7)		1116 (3)		
		1129 (4)		
1146 (10)	1143 (8)	1143 (7)	1140 (5)	1146 (8)
	1165 (4)	1162 (3)	1158 ($\frac{1}{2}$)	
1254 ($\frac{1}{2}$)	1232 (0)		1205 (0)	1229 ($\frac{1}{2}$)
	1672 ($\frac{1}{4}$)	1671 (1)	1673 (1)	1672 (1)
	3172 (2)	3160 (2)		
	3226 (6)		3269 (10)	3235 (4)
Water {	3337 (6)	3371 (4)		3337 (10)
bands {	3436 (10)	3440 (15)	3440 (15)	3451 (15)
	3492 (15)	3515 (10)	3520 (6)	3508 (2)
	3533 (4)			

* Recorded from the antistokes side.

Table 2

K_2Mg (SO_4) ₂ 6 H ₂ O	K_2Zn (SO_4) ₂ 6 H ₂ O	K_2Ni (SO_4) ₂ 6 H ₂ O	K_2Co (SO_4) ₂ 6 H ₂ O	KAl (SO_4) ₂ 12 H ₂ O
46 (6)	46 (10)	48 (8)	46 (10)	52
62 (4)	65 (3)	64 (5)	63 (7)	64
74 (2)	77 (1)	77 (1)	78 (3)	85
93 ($\frac{1}{4}$)	90 (1)	96 (2)	91 ($1\frac{1}{2}$)	
	100 (1)	106 ($1\frac{1}{2}$)	104 ($\frac{3}{4}$)	105
	110 (1)			
115 (8)	120 (4)	120 (7)	118 (5)	115
136 (6)	140 (2)	138 ($1\frac{1}{2}$)		
		151 (2)	148 ($\frac{1}{2}$)	
			163 ($\frac{1}{2}$)	165
177 (7)	175 ($\frac{1}{2}$)	181 (4)		170
	190 (4)	199 (4)	188 (5)	192
				203
225 (7)	224 (7)	235 (10)	221 (10)	232
	242 (1)	251 (4)	240 (2)	
269 (1)	264 (2)			
	274 (2)	278 (5)	271 (4)	
305 (1)			307 (1)	
320 ($\frac{1}{2}$)		317 (2)	321 (1)	320
		336 (2)		332
*374 (2)		*376 ($\frac{1}{2}$)		
	399 (3)	406 (5)	397 (3)	
v_2SO_4 {				443
448 (12)	450 (12)	448 (10)	449 (10)	454
462 (12)	462 (12)	461 (9)	462 (9)	465
				528
v_3SO_4 {	*612	*611	*614	
*614	634 (2)	634 ($1\frac{1}{2}$)	634 (3)	
632 (3)				
				718
767 ($\frac{1}{4}$)	785 (1)		770 (2)	780
792 ($\frac{1}{2}$)		800 (1)		
835 ($\frac{1}{2}$)	831 ($\frac{1}{2}$)	845 ($\frac{1}{4}$)	838 (1)	
	899 (1)	910 (1)	899 (1)	
v_1SO_4 {	990 (20)	990 (20)	988 (20)	986
1082 (12)	1084 (12)	1085 (12)	1084 (12)	995
1111 (2)	1112 (2)	1113 (3)	1112 (3)	
				1107
v_4SO_4 {	1129 (10)	1127 (9)	1130 (9)	1117
1156 (5)	1157 (4)	1155 (6)	1156 (6)	1131
1234 ($\frac{1}{2}$)	1234 ($\frac{1}{2}$)	1230 ($\frac{1}{4}$)	1226 ($\frac{1}{2}$)	
				1214
				1384
Water bands {	2970	3030	2960	
2990	to	to	to	
3570	3550	3540	3530	
3150 (2)	3147 (2)	3148 (2)	3155 (2)	
3250 (8)	3230 (8)	3234 (8)	3246 (8)	
3308 (15)	3320 (15)	3310 (15)	3325 (15)	3380
3344 (4)				
			3406 (6)	
				3528

* Recorded from the antistokes side.

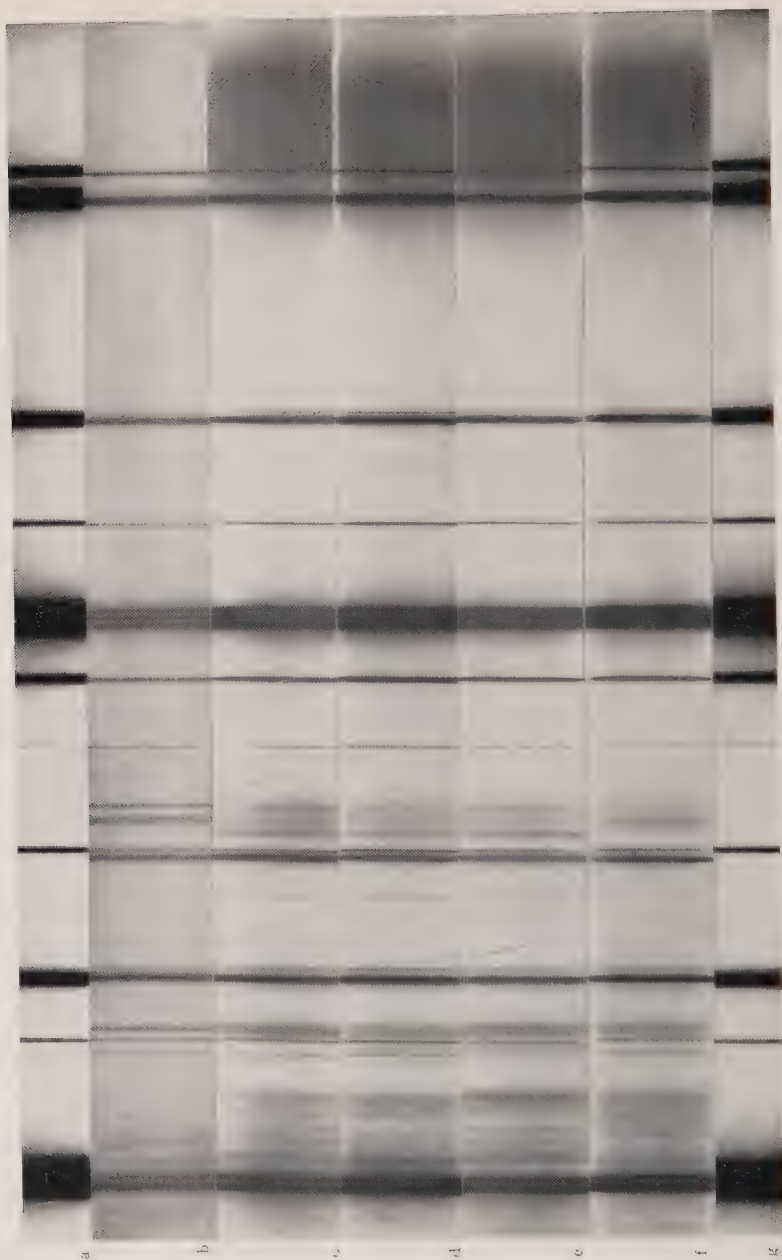


Fig. 1. a Mercury spectrum, b K_2SO_4 , c $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, d $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, f $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g Mercury spectrum

3. Results

Photographs of the Raman spectra of potassium, magnesium, zinc, nickel and cobalt sulphates along with the mercury spectrum are

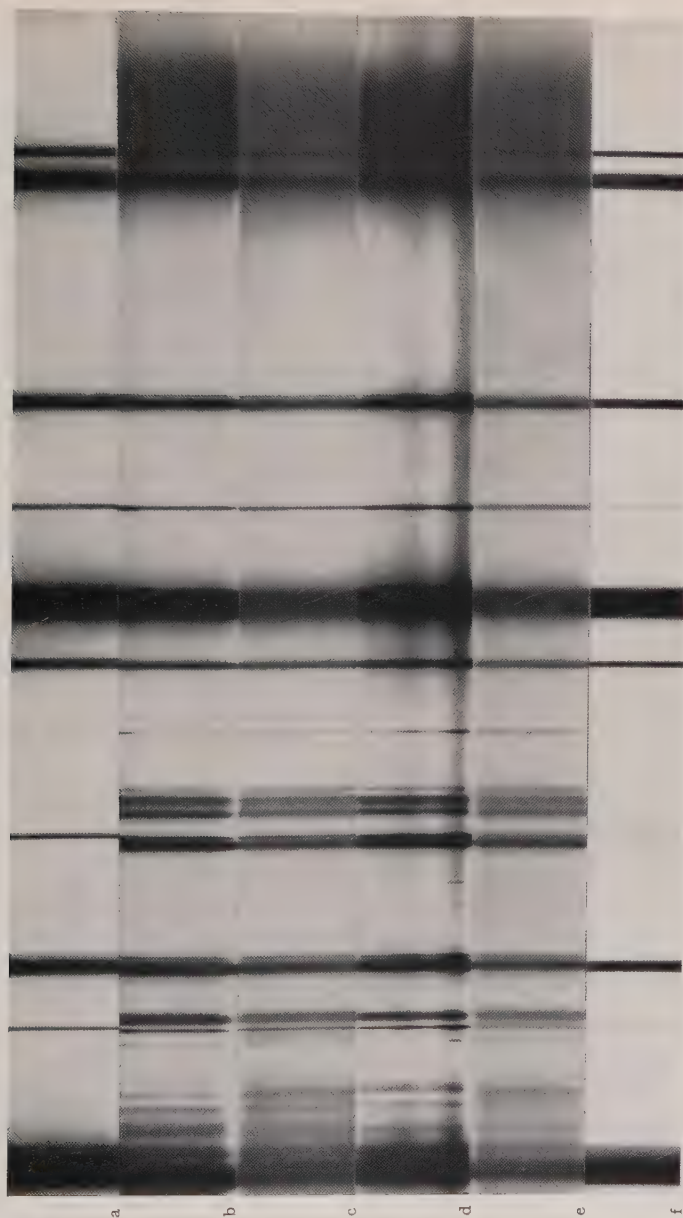


Fig. 2. a Mercury spectrum, b $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, d $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, f Mercury spectrum

reproduced in Fig. 1; the photographs of the four double sulphates along with the mercury spectrum are reproduced in Fig. 2. The microphotometer tracings of the lattice spectra of the three double sulphates, taken with the larger spectrograph are reproduced in Fig. 3. The frequency

shifts in wave numbers have been marked in Fig. 3. The observed frequency shifts for the individual sulphates are tabulated in Table 1.

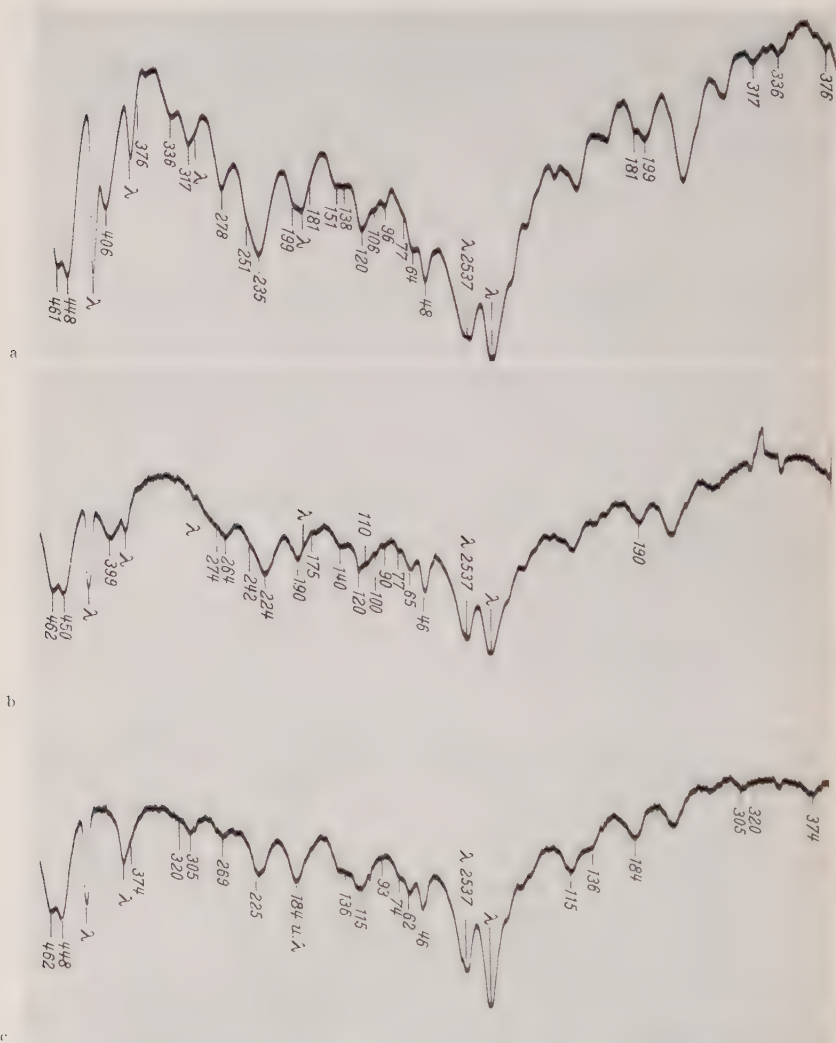


Fig. 3a—c. Microphotometer tracings of the low frequency spectra taken with E_1 spectrograph.
a $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$; b $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$; c $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$

In Table 2 the values for the double sulphates along with those of potassium alum^{8,9} are given. Visual estimates of the relative intensities

⁸ MATHIEU, J.P., and M. TOBALEM: C. R. Acad. Sci., Paris **231**, 127 (1950).

⁹ PADMANABHAN, V.M.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **34**, 396 (1951).

of the Raman lines are given in brackets. The totally symmetric oscillation of the sulphate ion, which is the most intense one is arbitrarily given an intensity of 20 and the intensities of other lines are given relative to this line.

a) Single sulphates: The spectrum of potassium sulphate consists of fairly sharp lines; the lines at 447, 904 and 1254 cm^{-1} have been recorded for the first time of which the last two are rather diffuse and feeble. In the case of magnesium sulphate new lines at 42, 171, 210, 238, 366, 748, 844, 1232 and 1672 cm^{-1} have been recorded. The large number of close frequencies in the ν_2 , ν_3 and ν_4 regions of the SO_4 ion reported by BOUHET and LAFONT⁶ could not be identified in the present case. There is also no indication of the existence of the lines at 1059 and 1134 cm^{-1} reported by SHANTAKUMARI^{4,5}. While there is no definite indication about the presence of the 3406 cm^{-1} water band previously reported a new band at 3553 cm^{-1} is detected in the present case. In the spectrum of zinc sulphate new lines have been recorded at 47, 113, 200, 758, 886, 918, 1102, 1162 and 1671 cm^{-1} . The lines reported at 151 and 1057 cm^{-1} previously could not be detected. There is fair agreement with the values reported here and the previous measurements. The spectrum of nickel sulphate was recorded by NARAYANAN⁷ in this Laboratory a couple of years ago and was not published. The spectrum obtained by the author reveal new lines at 74, 88, 130, 228, 402, 610, 780, 808, 851, 886, 1158, 1205 and 1673 cm^{-1} . The Raman spectrum of cobalt sulphate exhibits 23 lines.

The Raman lines of all the four hydrated sulphates are quite diffuse in contrast to the sharp obtained in the spectrum of potassium sulphate. The low frequency spectrum of potassium sulphate ends sharply at 160 cm^{-1} , while in all the hydrated sulphates it extends upto $\sim 400\text{ cm}^{-1}$. The Raman lines falling in the region from 180 to 250 cm^{-1} are broad and diffuse and appear on a feeble continuum.

The symmetrical mode of oscillation of the SO_4 ion has nearly the same frequency shift in all these sulphates except in $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Although there is a general similarity between the SO_4 lines in the hydrated sulphates, one notices some peculiarities in the spectra of the ν_4 mode of oscillation of the SO_4 ion. This is all the more prominent in the case of $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ which has a crystal symmetry different from the rest.

In heavily exposed spectrograms one notices a few more diffuse bands whose mean frequency shifts are given in Table 3. Some of these lines are explainable as the octaves the SO_4 oscillations as indicated in the table.

The water bands appear as a strong continuum extending roughly from (~ 3050 to 3600 cm^{-1}) exhibiting a few maxima, the number being

as much as six in the case of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and as low as three in the case of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) Double sulphates: In the spectra of all the four double sulphates studied, some of the lattice lines of the individual sulphates appear with approximately the same frequency shifts and intensities. These lines are easily identified from Tables 1 and 2. It must be emphasized that the lattice spectra of the double sulphates contain lines that are not present in the spectra of the single sulphates. As in the case of the hydrated

Table 3

K_2SO_4			904 ($\frac{1}{2}$)	1254 ($\frac{1}{2}$)
			$[2 \times \tilde{\nu}_2]$	$[2 \times \tilde{\nu}_3]$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	748 (0)	844 (0)		1232 (0)
				$[2 \times \tilde{\nu}_3]$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	758 (0)		886 (0)	
			$[2 \times 442]$	
			918 (0)	
			$[2 \times 461]$	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		780 ($\frac{1}{2}$)	886 ($\frac{1}{2}$)	1205 (0)
		808 ($\frac{1}{4}$)	$[2 \times 442]$	$[2 \times 610]$
		851 ($\frac{1}{4}$)		
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	762 ($\frac{1}{4}$)			1229 ($\frac{1}{4}$)
				$[2 \times 615]$

$\tilde{\nu}$ = average of two close fundamentals.

single sulphates the low frequency spectra of the double sulphates extend upto $\sim 400\text{ cm}^{-1}$. Besides, the lines are broad and diffuse compared to the fairly sharp lattice lines of potassium sulphate. Some of the lattice lines which were not clearly resolved in the spectra taken with E_3 Spectrograph are seen well resolved in the spectra taken with E_1 spectrograph (see Fig. 3). The lines at 115 and 136 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are broad and are not resolved even in the E_1 spectrogram. In the case of the remaining double sulphates this is not the case; for example in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ there are four discrete lines in this region. There are two feeble lines at 305 and 320 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, at 307 and 321 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and one line at 317 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No corresponding lines are found in the spectrum of $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ probably due to the presence of a weak continuum superposed over the lattice lines in this case.

It is a remarkable fact that for all the four mixed sulphates the Raman lines of the SO_4 ions have the same frequency shifts and relative intensities. These Raman lines are, however, sharper than the corresponding lines in the hydrated single sulphates, but more diffuse compared to the lines in potassium sulphate.

The water bands are again in the form of a strong continuum in all the four double sulphates with few rather ill-defined maxima. The range of the continuum, the positions of the maxima and their intensity distribution are the same in all the cases.

The intense spectra of the double sulphates exhibit few weak and broad Raman lines. A list of such bands are given below. Some of these bands occur approximately at twice the frequency of some of the SO_4 oscillations.

Table 4

$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	767 ($\frac{1}{4}$)	792 ($\frac{1}{2}$)	835 ($\frac{1}{2}$)		1234 ($\frac{1}{2}$) [$2 \times \tilde{\nu}_3$]
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		785 (1)	831 ($\frac{1}{2}$)	899 (1) [$2 \times \tilde{\nu}_2$]	1234 ($\frac{1}{2}$) [$2 \times \tilde{\nu}_3$]
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		800 (1)	845 ($\frac{1}{4}$)	910 (1) [$2 \times \tilde{\nu}_2$]	1230 ($\frac{1}{4}$) [$2 \times \tilde{\nu}_3$]
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	770 (2)		838 (1)	899 (1) [$2 \times \tilde{\nu}_2$]	1226 ($\frac{1}{2}$) [$2 \times \tilde{\nu}_3$]

$\tilde{\nu}$ = average of two close fundamentals.

4. Crystal Structure Data

Potassium sulphate crystallises in orthorhombic system with space group V_h^{16} the unit cell having four molecules (WYCKOFF¹⁰). Magnesium sulphate, zinc sulphate and nickel sulphate heptahydrates belong to orthorhombic system, space group $V^4(P 2_1 2_1 2_1)$ with four molecules in the unit cell. The crystal structure of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ has been studied in detail by BEEVERS and SCHWARZ¹¹. All the atoms are placed in general positions. The crystal of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is built of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ octahedra and SO_4 tetrahedra. The extra H_2O is not co-ordinated with a metal atom but is held between this group and the SO_4 ion. The $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ have also structures similar to $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (WYCKOFF¹⁰). Preliminary studies made by MANI* of this Laboratory show that the crystal $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ belongs to monoclinic class space group C_{2h}^5 with 8 molecules in the unit cell, with $a = 14.05^\circ \text{A}$, $b = 12.85^\circ \text{A}$ and $c = 11.04^\circ \text{A}$, $\beta = 105^\circ 24'$. No detailed crystal structure data is available.

Regarding the double sulphates (TUTTON'S salts) detailed determination of the structure is available only for one of the members of this series namely $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Since all the other members are also isomorphous with this we can adopt the results concerning the positions of atoms to other double sulphates of this series.

* Thanks are due to Dr. N. V. MANI, for kindly making the above determinations.

¹⁰ WYCKOFF, R. W. G.: Crystal Structures, Vol. II. New York: Interscience Publishers Inc. 1953.

¹¹ BEEVERS, C. A., u. C. M. SCHWARTZ: Z. Kristallogr. **91**, 157 (1935).

However, the accuracy of the co-ordinates given for this double sulphate has been questioned by WYCKOFF. Accordingly these four double sulphates should belong to monoclinic class, space group $C_{2h}^5(P 2_1/a)$ with two molecules in the unit cell. Magnesium, zinc, nickel and cobalt should occupy the inversion centres, while all the other atoms are placed in the general positions (HOFMANN^{12,13,14}, WYCKOFF¹⁰). The bivalent metal atoms are surrounded octahedrally by six molecules of water.

5. Discussion

a) Single Sulphates: In potassium sulphate it can be shown⁵ by simple group theoretical analysis that eighteen translatory and six

Table 5

Γ'	E	$C_2^{(s)}$	$C_2^{y(s)}$	$C_2^{z(s)}$	n_i	External oscillations			Internal oscillations n'_i	Selection Rules	
						T	T'	R'		RAMAN	Infrared
A_1	1	1	1	1	18	0	6	3	0	p	f
B_1	1	1	-1	-1	18	1	5	3	0	p	p
B_2	1	-1	1	-1	18	1	5	3	0	p	p
B_3	1	-1	-1	1	18	1	5	3	0	p	p
$U_R(n_i)$	24	0	0	0							
$U_R(S)$	8	0	0	0							
$U_R(S = v)$	4	0	0	0							
$h_o Z_o(n_i)$	72	0	0	0							
$h_o Z_o(T)$	3	-1	-1	-1							
$h_o Z_o(T')$	21	1	1	1							
$h_o Z_o(R')$	12	0	0	0							

p = permitted; f = forbidden.

rotatory types of external oscillations are permitted to appear in Raman effect. A group theoretical analysis of the lattice and internal vibrations in magnesium, zinc and nickel sulphates are given in Table 5. The analysis is done neglecting the water molecules and the symbols have their usual significance. Thus 12 rotatory and 21 translatory types of lattice oscillations are allowed to appear in the Raman effect. In the case of cobalt sulphate, simple calculations neglecting the water molecules show that twelve rotatory and 24 translatory types of lattice oscillations are permitted to appear in Raman effect. The recorded spectra exhibit a much smaller number of lattice lines.

A comparison of the available Raman spectra data¹⁵ of a large number of anhydrous and hydrated sulphates reveal that the lattice spectra

¹² HOFMANN, W.: Z. Kristallogr. **75**, 158—9 (1930).

¹³ HOFMANN, W.: Z. Kristallogr. **78**, 279 (1931).

¹⁴ HOFMANN, W.: Z. Kristallogr. **82**, 323 (1932).

¹⁵ Landolt-Börnstein Tables, Teil 4, Kristalle. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

of the anhydrous sulphates rarely extend over $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ while spectra of the hydrated sulphates extend up to $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$. Based on the above observation the low frequency spectra of these sulphates could be divided into two categories, one extending roughly upto $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ due to the external oscillations of the SO_4 ions and/or cations and the second covering the ~ 260 to 400 cm^{-1} region due to the translatory and rotatory modes of the H_2O molecule, OH groups or oscillations of the group $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.

MATHIEU^{8,16} has considered in some detail the totally symmetric vibration frequencies of the group $\text{M}(\text{OH}_2)_6$. The lines at 366 cm^{-1} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 373 and 397 cm^{-1} in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 402 cm^{-1} in $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and 380 cm^{-1} in $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ may be attributed to the totally symmetric frequency of the $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ ion. The splitting into two lines in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ may be due to coupling. However, the two other Raman active oscillations of this group, cannot be identified with certainty. Some of the low frequency lines may be due to the above oscillations. According to MATHIEU⁸ these Raman lines may be very weak and have low frequencies.

It is well known that free SO_4 ion gives rise to four frequencies at 983 cm^{-1} (ν_1) which is totally symmetric, 458 cm^{-1} (ν_2) which is doubly degenerate, 620 cm^{-1} and 1105 cm^{-1} (ν_3 and ν_4) which are triply degenerate oscillations all of which are active in the Raman effect. It is a matter of general observation that inside a crystal due to the lowering of symmetry, the degenerate modes of the SO_4 ion are split into the component frequencies, i.e., nine in total. When there are more than one molecule per unit cell, due to the coupling between the SO_4 ions a further splitting of these modes is possible. However, the splitting due to this is very small compared to that caused by the removal of degeneracy.

The diffuseness of the SO_4 frequencies in all the four hydrated sulphates studied in contrast to the sharp lines in potassium sulphate is explained as follows. While $36 \cdot \text{SO}_4$ vibrations are possible in all the hydrated sulphates, only eighteen are allowed in potassium sulphate. Thus the diffuseness of the SO_4 lines may be partly due to the large number of unresolved components falling close to one another. Added to this the presence of water of crystallisation and the possibility of hydrogen bonding may also be responsible for the observed diffuseness.

The origin of the feeble lines recorded in Table 3, which could not be explained as octaves are, however, not quite clear. The line at $\sim 1672 \text{ cm}^{-1}$ in the hydrated sulphates may be due to the transverse oscillation of the seventh water molecule not co-ordinated with a metal atom.

¹⁶ MATHIEU, J.P.: C. R. Acad. Sci., Paris **231**, 896 (1950).

b) *Double Sulphates*: A group theoretical analysis of the spectra of all the four double sulphates is given in Table 6. This analysis is done by neglecting the water molecules. It is seen that in all the four double sulphates twelve translatory and six rotatory type of lattice oscillations are premitted to appear in Raman effect. The recorded spectrum exhibit only a smaller number of lattice lines.

The lattice lines at ~ 46 and ~ 64 cm^{-1} are present in all the four double sulphates. There are some lattice lines in double sulphates close

Table 6

C_{2h}^5	E	$C_2^{(s)}$	i	$\sigma_h^{(g)}$	n_i	External oscillations			Internal oscillations n'_i	Selection Rules	
						T	T'	R'		RAMAN	Infrared
A_1	1	1	1	1	18	0	6	3	9	p	f
A_2	1	-1	1	-1	18	0	6	3	9	p	f
B_1	1	1	-1	-1	21	1	8	3	9	f	p
B_2	1	-1	-1	1	21	2	7	3	9	f	p
$U_R(n_i)$	26	0	2	0							
$U_R(S)$	0	0	2	0							
$U_R(S-v)$	4	0	0	0							
$\hbar\omega\chi_e(n_i)$	78	0	-6	0							
$\hbar\omega\chi_e(T)$	3	-1	-3	1							
$\hbar\omega\chi_e(T')$	27	1	-3	-1							
$\hbar\omega\chi_e(R')$	12	0	0	0							

p = permitted; f = forbidden.

to the 73, 92, 107, 140 and 160 cm^{-1} lines in K_2SO_4 and some of the hydrated sulphates. These lines therefore could be attributed to the lattice oscillations of the SO_4 ions and/or cations.

The lattice lines in the region ~ 170 to 336 cm^{-1} may be assigned to the lattice oscillations of the SO_4 ions, H_2O ions and or the bivalent metal ions, purely from the observation that the lattice spectrum of K_2SO_4 ends sharply at 160 cm^{-1} .

The totally symmetric oscillations of the $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ group, in the double sulphates bear a close resemblance to those observed in the hydrated individual sulphates. Thus the 374 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 399 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 376, 406 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 397 cm^{-1} in $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ may be attributed to the above mode. Again the splitting of the mode into two components in $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ may be due to coupling. As discussed before the other two modes of $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ may be present in the low frequency region, though it is not possible to definitely identify them in the present case.

Detailed studies on the influence of the cations on the totally symmetric sulphate ion frequency (ν_1) of a large number of anhydrous sul-

phates have been made by THEIMER³. KRISHNAN¹⁷ has observed that the frequency shifts of the SO_4 ion in barytes (BaSO_4) and anhydrite (CaSO_4) are influenced by the cation as follows: The splitting of the degenerate frequencies 454 cm^{-1} and 622 cm^{-1} and the enhancement of the totally symmetric frequency 983 cm^{-1} of the SO_4 ion are inversely proportional to the atomic weight of the cation. The value of ν_1 is 987 in barytes, while it is 1018 cm^{-1} in anhydrite varying inversely as their ionic radii which are 1.35°A and 0.99°A respectively. It has also been noted (THEIMER³) that in many sulphates as the number of molecules of water of crystallisation increases, the influence of the cation on the ν_1 frequency is less perceptible. It is noteworthy that ν_1 reduces to 1006 cm^{-1} in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (KRISHNAN¹⁷). Since all the four double sulphates have six molecules of water of crystallisation and have the same crystal structures, the frequency shifts of the SO_4 ion should be related to the ionic radii of the bivalent cations. The ionic radii of the elements magnesium, zinc, nickel and cobalt are respectively 0.78 , 0.83 , 0.78 and 0.82°A . (GOLDSCHMIDT's value taken from Landolt-Bornstein tables.)

It is not therefore surprising to find that the SO_4 frequencies have nearly the same values in the four double sulphates under study.

Group theoretical analysis shows that there should be 18-SO_4 vibrations active in Raman effect in the case of the double sulphates, the splitting of the original nine arising from the presence of two molecules in the unit cell. This splitting is evidently too small to be recorded.

The origin of the diffuse feeble lines entered in Table 4, which are not due to the octaves of fundamentals are however not quite clear.

The water bands in all these four double sulphates resemble one another closely. The absence of the line 1672 cm^{-1} seems significant for the following reason. While there is a separate H_2O between $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ and SO_4 in the hydrated single sulphates it is absent in the double sulphates.

From Table 2, it is noted that the spectra of the four double sulphates differ in many respects from that of $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. This is evidently due to the differing crystal structures and the widely different ionic radius of aluminium from those of the bivalent metals and also due to the presence of a large number of water molecules.

I wish to express my sincere thanks to Professor R. S. KRISHNAN for his guidance and valuable suggestions in the preparation of this paper. I also thank the Council of Scientific and Industrial Research, for awarding me a Junior Research Fellowship.

¹⁷ KRISHNAN, R. S.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **23**, 288 (1946).

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12, India

Raman Spectrum of Strontium Titanate

By

P. S. NARAYANAN and K. VEDAM*

With 1 Figure in the Text

(Received December 28, 1960)

The Raman spectrum of strontium titanate has been recorded using $\lambda 4358$ of mercury as exciter. The observed spectrum consists of 7 Raman lines, one of which is of low frequency, as expected from the recent theory of Cochran. 6 of these Raman lines have been interpreted as the first order spectrum arising from a small deviation of the cubic strontium titanate from its idealized symmetry. It has been shown that one normal mode of SrTiO_3 neglected by J.T. LAST, will be really active in infrared absorption in the region of 440 cm^{-1} and that it has to be taken into account in the interpretation of the infrared spectra of titanates. The four vibrational modes of the unit cell of SrTiO_3 correspond to frequencies of 90, 335, 441 and 620 cm^{-1} observed in Raman effect. The large width of the Raman lines and the additional lines at 256 cm^{-1} and 726 cm^{-1} have been attributed to a splitting of the longitudinal and transverse optical modes. With the observed frequencies it has been found possible to account for in a satisfactory manner the specific heat of SrTiO_3 in the range $54\text{--}84^\circ\text{ K}$ to 1800° K .

1. Introduction

Strontium titanate is known to have the ideal cubic structure of the perovskite family of crystals^{1,2,3}. In fact among the titanates, strontium titanate satisfies well the criterion for stability put forward by V.M. GOLDSCHMIDT based on the empirical rules derived by him⁴. Further, the elastic constants show that the Cauchy relation is nearly satisfied ($C_{12} \approx C_{44}$) and that the crystal is elastically almost isotropic^{5,6}. Investigating the infrared spectra of titanates J.T. LAST⁷ recently came to the conclusion that the two observed infrared absorption maxima of strontium titanate powder (610 cm^{-1} and 395 cm^{-1}) represented the two internal vibrations of the TiO_6 group and were in agreement with the known cubic symmetry of strontium titanate. Due to

* Present Address: Research Officer, Neutron Physics Division, APSARA, Atomic Energy Establishment, Trombay, Bombay.

¹ NÁRAY-SZABO, ST. V.: *Naturwissenschaften* **31**, 202 (1943).

² MEGAW, H.D.: *Proc. Phys. Soc.*, Lond. **58**, 133 (1946).

³ MEGAW, H.D.: *Ferroelectricity*. London: Methuen & Co. 1957.

⁴ WELLS, A.F.: *Structural Inorganic Chemistry*, p. 375—377. Clarendon Press 1950.

⁵ POINDEXTER, E., and A.A. GIARDINI: *Phys. Rev.* **110**, 1069 (1958).

⁶ KITTEL, C.: *Solid State Physics*, p. 52. New York: Wiley & Sons 1953.

⁷ LAST, J.T.: *Phys. Rev.* **105**, 1740 (1957).

the limited region of investigation it was not possible for him to deduce all the frequencies of the titanates and his analysis of the spectra also needs some modification, as pointed out later in this paper. Also a need for further study is emphasised by the recent theory of W. COCHRAN^{8,9} on crystal stability and ferroelectricity of barium titanate, where he has employed one transverse optical mode of low frequency and pointed out its significance in relation to the ferroelectric behaviour of barium titanate. Since a knowledge of the vibration spectrum of the chemically related compound, strontium titanate will be helpful in verifying the existence of a low frequency optical mode, it was considered desirable to investigate the Raman spectrum of strontium titanate with a view to throwing more light on the vibration spectra of titanates. Since strontium titanate is known to exist only in the cubic form and has in the crystal every atom at a centre of symmetry it is not expected to exhibit any first order Raman spectrum and only a second order Raman spectrum was hoped for. But the results indicate that even in cubic strontium titanate there is a deviation from the idealized symmetry and that the observed Raman spectrum has to be interpreted primarily as a first order Raman spectrum. Further it is found that in the region of the internal vibrations of the TiO_3 group, there is a striking similarity between the Raman spectra of rutile (TiO_2)¹⁰ and strontium titanate.

2. Experimental Details

Strontium titanate has been crystallized synthetically by the Vernuil technique¹¹ and there is no evidence so far to indicate that strontium titanate crystallized by this method occurs in any other form except the ideal cubic perovskite structure. The specimen employed in the present study was an almost colourless boule of strontium titanate grown by Vernuil technique by the National Lead Company, New Jersey. It was about 2.5 cms. long and about 1.5 cms. in diameter at the broad end. This end was ground and polished and also another face parallel to the length of the boule. Examination between crossed polaroids showed only a feeble birefringence varying from place to place. Conventional techniques were employed to establish that there was no fluorescence in the crystal region studied. The λ 4358 radiation of mercury was employed for excitation and the Raman spectrum was recorded with a Hilger two prism glass spectrograph. Using Ilford Zenith plates and a slit width of 0.075 mm. exposures of the order of 2 days had to be given to record all the details. The recorded spectrum

⁸ COCHRAN, W.: Phys. Rev. Letters **3**, No. 9, 412 (1959).

⁹ COCHRAN, W.: Adv. Physics **9**, No. 36, 387 (1960).

¹⁰ NARAYANAN, P. S.: Proc. Ind. Acad. Sci. **32**, 279 (1950); **37**, 411 (1953).

¹¹ MERKER, L.: Mining Engg. 645 (1955).

enlarged to the same extent as the microphotometer record has been given along with the latter in Fig. 1. A less exposed spectrogram has also been included to show more clearly the Raman lines at 90, 256, 335 and 441 cm^{-1} . The Raman spectrum of strontium titanate exhibits 7 lines which may be identified easily. But the striking feature

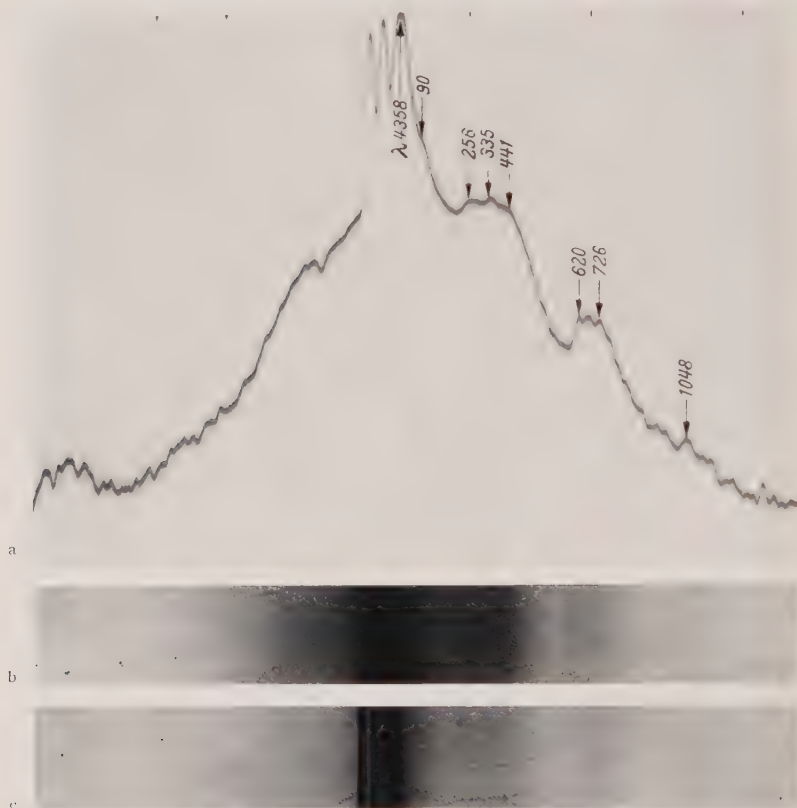


Fig. 1 a—c. Raman spectrum of strontium titanate. a Microphotometer curve of a well exposed spectrogram, b Raman spectrum—well exposed, c Raman spectrum—lesser exposure than b

is the unusually large width of the Raman lines giving more the impression of broad bands. Microphotometer curves show that the diffuse Raman line centred at 726 cm^{-1} is in reality a doublet (see Fig. 1). The Raman line of frequency shift 1048 cm^{-1} is only about one tenth in intensity of the line at 726 cm^{-1} . The positions and values of frequency shifts of the Raman lines have also been indicated in the figure. Repeated measurements on a number of plates gave the following values, the accuracy being indicated alongside, 90 \pm 5, 256 \pm 7, 335 \pm 6, 441 \pm 10, 620 \pm 1, 726 \pm 13 and 1048 \pm 4 cm^{-1} . It is necessary to emphasise the

fact that the blackening near the exciting line in the well exposed spectrogram is mostly due to photographic broadening and that there is no genuine scattering in the region between 90 and 256 cm^{-1} or between the exciting line and the Raman line at 90 cm^{-1} . The antistokes Raman lines of 335 and 256 cm^{-1} can also be seen in the microphotometer tracing.

3. Discussion

Strontium titanate belongs to the cubic system with space group O_h^1 with one molecule of SrTiO_3 in the unit cell. Investigating the distribution of the 15 possible degrees of freedom of the 5 atoms in the unit cell J. T. LAST⁷ arrived at the conclusion that of these, 3 related to the translational motion and 3 to the torsional motion of the unit cell. Considering therefore only the remaining nine degrees of freedom as being necessary to interpret the optical vibrations, he deduced that of these six could be classified as internal vibrations of TiO_3 and the remaining three as the vibrations of the Sr against the TiO_3 group. In the cubic phase it can be shown that all these modes are triply degenerate and hence lead to only three distinct frequencies⁷ ν_1 , ν_2 and ν_3 , the first two being the internal vibrations of the TiO_3 group. J. T. LAST utilised in his treatment of the problem the normal vibrations of a TiO_6 octahedron and as in a principal vibration of the crystal the equivalent atoms have to perform the same vibrational motion, he assumed that the torsional motion of the unit cell related to the infrared inactive vibration of species F_{2u} of TiO_6 would be inactive¹². However, this conclusion can be shown to be wrong by applying standard group theoretical methods to enumerate the number of normal modes or "limiting frequencies" falling under the different symmetry types. Following the method indicated by S. BHAGAVANTAM and T. VENKATARAYUDU¹³ and applying it to the case of strontium titanate one finds that all the 15 degrees of freedom of the unit cell fall under the same symmetry type F_{1u} . Eliminating the three translations of the unit cell it is found that the remaining 12 degrees of freedom are distributed as 4 triply degenerate vibrations. Further classification, assuming TiO_3 to be a unit leads to the result that 2 of these four triply degenerate vibrations may be attributed to the internal vibrations ν_1 and ν_3 of TiO_3 , one to the degenerate "lattice vibration of translatory type" or the oscillation of the Sr against the TiO_3 group as a whole ν_2 and the last degenerate vibration ν_4 to a "rotatory type of lattice oscillation" or libration of

¹² HERZBERG, G.: *Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules*, p. 122. New York: Van Nostrand Co. 1945.

¹³ BHAGAVANTAM, S., and T. VENKATARAYUDU: *Theory of groups and its application to Physical problems*, p. 106—109. Undhra Aniversity, Waltair 1948.

the TiO_3 group about its principal axes of inertia. However, a consideration of the form of the vibration ν_4 shows that it is pseudo-rotatory on account of the fact that each Ti is surrounded octahedrally by *six* (0 *half-atoms*⁷ only and therefore this mode is best described as one in which only the oxygens vibrate, the Ti and Sr atoms being at rest. But contrary to the conclusion of J.T. LAST this mode belonging to the symmetry type F_{1u} will also be *infrared active*. This is borne out by the recent theoretical study of the lattice dynamics of cubic perovskite structure by A.K. RAJAGOPAL¹⁴ and it has been shown that the frequency of this mode ν_4 will be about 440 cm^{-1} and this value is not likely to be altered much by a refinement of the model employed for computation.

Table. *Vibrational Frequencies of SrTiO_3 (in cm^{-1})*

Normal mode	Infrared ? absorption	Raman Spectrum	Calculated ¹⁴ value
ν_1	610	620	517
ν_2	—	90	74
ν_3	395	335	512
ν_4	—	441	445

Hence, to interpret correctly the experimental results of J.T. LAST it is necessary to take into account the fact that the mode ν_4 can also contribute towards infrared absorption in the region of 440 cm^{-1} in all the cubic titanates. It may also be added that in an analogous manner, a group theoretical consideration of the tetragonal BaTiO_3 shows that the

12 genuine vibrational degrees of freedom of the unit cell are made up of $3A_1 + 1B_1 + 4E$ and not $4A_1 + 4E$ as indicated by J.T. LAST in his Table 3⁷. Hence in the tetragonal phase, in the infrared, one of the originally triply degenerate internal vibrations may not show any splitting in absorption due to the fact that the split component coming under symmetry type B_1 is not allowed by selection rule.

If one assumes now that the distortion of the unit cell of SrTiO_3 is small enough to have only the four distinct vibrational frequencies of cubic symmetry but is sufficient to cause a violation of the selection rules for first order Raman effect, then it is possible to attribute the different observed Raman lines to the various modes as shown in the Table.

It is of interest to point out some features which appear to be common between the Raman spectra of rutile and strontium titanate. In rutile also one finds three intense Raman lines of frequency shifts 589, 440 and 236 cm^{-1} and these agree roughly with the frequencies found in SrTiO_3 . A possible explanation for the large width of the Raman lines SrTiO_3 in the neighbourhood of 335 cm^{-1} and 620 cm^{-1} may be offered on the basis of a splitting of the optical mode in accordance with Lyddane-Sachs-Teller relation, both ω_L and ω_T becoming active in

¹⁴ RAJAGOPAL, A.K.: Lattice dynamics of cubic perovskite structures (under publication).

Raman effect while ω_T alone is observed in infrared absorption. A rough calculation was made utilising the following relation given by COCHRAN

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} = \prod_{j=1}^3 \frac{(\omega_j^2)_L}{(\omega_j^2)_T},$$

where ϵ_s is the static dielectric constant, ϵ_0 is the high frequency dielectric constant or the square of the refractive index for long wavelengths, and ω_L and ω_T are the frequencies of the longitudinal and transverse optical modes respectively. ν_4 need not be taken into account in this relation as it factorises out in the secular equation and only the remaining three frequencies are coupled¹⁴. Taking ϵ_s to be 307 at room temperature¹⁵ and $\epsilon_0 = 2.35^2$, 2.35 being the graphically extrapolated value of the refractive index for long wavelengths¹⁶, it is seen that the ω_L 's satisfying COCHRAN's relation with ω_T 's as 90, 335 and 620 cm^{-1} will be roughly 256, 726 and 735. It is possible therefore that the observed Raman lines at 256 and 726 correspond to the ω_L 's; however, this assignment is only tentative and has to be substantiated by a rigorous treatment and computation of the vibrations of the cubic perovskite structure. The feeble Raman line at 1048 cm^{-1} has to be attributed to a combination of the "pseudo rotatory mode ν_4 " with the internal vibration ν_1 of TiO_3 .

The assignment of the various frequencies given above find an independent verification in its ability to explain the observed specific heat of SrTiO_3 both at low and high temperatures^{17,18}. Unlike the procedure adopted by J. T. LAST which is arbitrary, one may calculate the Debye Frequency of SrTiO_3 using the relation due to BORN¹⁹ and the known elastic constants of SrTiO_3 ⁵. In fact, on account of the high elastic isotropy of SrTiO_3 , BORN's relation can be expected to yield a reliable value for ν_m in this case. The Θ_D value computed thus is 393. Taking $\nu_1 = 620$, $\nu_2 = 90$, $\nu_3 = 295$ and $\nu_4 = 441$ the molar specific heat can be expressed as

$$C_v = 3R \left[f_E \left(\frac{891}{T} \right) + f_E \left(\frac{130}{T} \right) + f_E \left(\frac{424}{T} \right) + f_E \left(\frac{634}{T} \right) + f_D \left(\frac{393}{T} \right) \right].$$

To evaluate the correction ($C_p - C_v$) to be applied, the linear expansion coefficient of SrTiO_3 was estimated from a knowledge of the expansion

¹⁵ LINZ JR., A.: Phys. Rev. **91**, 753 (1953).

¹⁶ LEVIN, S. B., N. J. FIELD, F. M. PLOCK and L. MERKER: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 737 (1955).

¹⁷ TODD, S. S., and R. E. LORENZON: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2043 (1952).

¹⁸ COUGHLIN, J. P., and R. L. ORR: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 530 (1953).

¹⁹ BLACKMAN, M.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1, Kristall Physik I, p. 344.

coefficient of cubic BaTiO_3 ($1.3 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)²⁰ and using the relation that $\alpha^3 T_m$ is nearly the same for isomorphous substances. The melting point T_m of BaTiO_3 was taken as 1625°C and that of SrTiO_3 as 2100°C . The estimated value of the linear expansion coefficient α of SrTiO_3 was 11.4×10^{-6} and the correction employed was $C_p - C_v = 0.002 T$. It is found that the final calculated values of the specific heat C_p were in satisfactory agreement with the experimental values^{17,18}. The frequency ν_3 was taken to be 295 cm^{-1} , the mean of the observed Raman lines 256 cm^{-1} and 335 cm^{-1} since it was found to lead to values in better agreement with experimental observations in the range 100 to 200°K . In this connection it may be mentioned that a calculation of ν_3 from the infrared reflection maximum²¹ using HAVELOCK'S formula leads to only 270 cm^{-1} , a value considerably lower than that reported by LAST from absorption measurements (395 cm^{-1}). This may be due to the fact that in absorption measurements ν_3 and ν_4 were not resolved and that the observed absorption maximum represents the combined effect of ν_3 and ν_4 .

The authors wish to express their gratitude to Professor R.S. KRISHNAN for his keen interest and kind encouragement and acknowledge with thanks several beneficial discussions they had with Dr. R. SRINIVASAN and Mr. A.K. RAJAGOPAL. One of us (Dr. K. V.) thanks the Council of Scientific and Industrial Research for the award of a Senior Research Fellowship.

²⁰ HIPPEL, A. V.: *Rev. Mod. Phys.* **22**, 221 (1950).

²¹ TURLIER, P., L. EYRAND and C. EYRAND: *C. R. Acad. Sci., Paris* **243**, 659 (1956).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Bestimmung von Moleküleigenschaften des $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ aus kombinierten Stark-Zeeman-Effekt-Messungen mit der Molekularstrahlmethode

Von

W. DRECHSLER und G. GRÄFF

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Februar 1961)

An electric Molecular-Beam-Resonance-Spectrometer has been used to measure simultaneously the Zeeman- and Stark-effect splitting of the hyperfinestructure of TlF . Electric fourpole lenses served as focusing and refocusing fields of the spectrometer. A homogenous magnetic field (Zeeman-Field) was superimposed to the electric field (Stark-Field) in the transition region of the apparatus. The observed $\Delta m_J = \pm 1$ -transitions were induced electrically. Completely resolved spectra of $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ in the $J = 1$ rotational, and $v = 0$ vibrational state have been measured.

The obtained quantities are: The rotational magnetic moment μ_J of $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ in the state $J = 1$, $v = 0$, and the difference of the magnetic shielding $(\sigma_{1,\pm 1} - \sigma_{1,0})$ of both nuclei as well as the difference of the molecular susceptibility $(\xi_{1,\pm 1} - \xi_{1,0})$ in the states $(J, m_J) = (1, \pm 1)$ and $(J, m_J) = (1, 0)$. The sign of the rotational magnetic moment could be determined unambiguously by the influence of offdiagonal matrix elements.

The numerical values for $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ in the state $J = 1$ and $v = 0$ are:

$$\begin{aligned}\mu_J &= -29,153(21) \cdot 10^{-6} \mu_{\text{Bohr}} \\ (\sigma_{1,\pm 1} - \sigma_{1,0})^{\text{Ti}} &= -0,002291(33) \\ (\sigma_{1,\pm 1} - \sigma_{1,0})^{\text{F}} &= -0,000206(9) \\ (\xi_{1,\pm 1} - \xi_{1,0}) &= +3,02(15) \cdot 10^{-30} \text{ erg/Gauß}^2\end{aligned}$$

The quantities in brackets are root-mean-square deviations in units of the last digit. From these data and the known values for the spin-rotational interaction constants a number of expressions are derived which characterise the electronic charge distribution in the molecule.

I. Einleitung

Ein zweiatomiges Molekül in einem $^1\Sigma$ -Grundzustand hat sowohl für den resultierenden elektronischen Bahndrehimpuls wie auch für den Gesamtspin der Elektronen den Erwartungswert Null. Das Molekül besitzt folglich kein elektronisches magnetisches Moment. Für ein rotierendes $^1\Sigma$ -Molekül trifft dies jedoch nicht mehr zu. Infolge der Störung des elektronischen Grundzustandes durch die Rotation erlangen die Elektronen einen Bahndrehimpuls und die Elektronenverteilung als

Ganzes ein resultierendes magnetisches Moment der Größenordnung 10^{-5} Bohrsche Magnetonen. Die Wechselwirkung dieses magnetischen Moments der Rotation (zuzüglich des von der Rotation der Kerne herrührenden Anteils) mit einem äußeren Magnetfeld führt zu einer Aufspaltung der einzelnen Hyperfeinstruktur (Hfs)-Komponenten des Grundzustandes, die mit einer Molekularstrahl-Resonanz-Apparatur durch Einstrahlung von Radiofrequenzen direkt beobachtbar ist. Die Hyperfeinstruktur, der Stark-Effekt und ein ungefährer Wert des magnetischen Momentes des TIF wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit¹ gemessen. In Fortführung dieser Experimente wurde nun versucht, auch den Zeeman-Effekt des TIF zu bestimmen. Hierzu wurden Übergänge der Art $\Delta m_J = \pm 1$, $\Delta J = 0$ (J = Rotationsquantenzahl) zwischen den im elektrischen und magnetischen Feld aufgespaltenen Hfs-Komponenten des $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ -Moleküls gemessen. Die Kernverbindungslinie ändert bei diesen Übergängen ihre Richtung zum Magnetfeld, die beiden Kernspins I_1 und I_2 behalten ihre Richtung bei. Durch die Überlagerung beider Felder ist es möglich, gleichzeitig alle diejenigen elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen zu messen, die von der Orientierung des Moleküls in den Feldern — also von m_J — abhängen. Die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld H ist hierbei nicht allein durch das magnetische Moment der Rotation bedingt. Die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Abschirmung der Kerne durch die Elektronen, sowie der Diamagnetismus des Moleküls mit seiner Orientierungsabhängigkeit beeinflussen die Hfs-Aufspaltung im Magnetfeld erheblich. Außer dem magnetischen Moment der Rotation μ_J konnten aus den erhaltenen Spektren die Differenz der magnetischen Abschirmung der Kerne durch die Elektronen, sowie die Differenz der magnetischen Suszeptibilität des Moleküls in den Zuständen $(J, m_J) = (1, \pm 1)$ und $(J, m_J) = (1, 0)$ ermittelt werden. Die zuletzt genannten Größen sind ein Maß für die Abweichung der elektronischen Ladungsverteilung von der Kugelgestalt.

Experimentell war von Interesse zu zeigen, daß die magnetischen Eigenschaften polarer Moleküle auch mit einer Resonanzapparatur gemessen werden können, bei der die Rabischen magnetischen A - und B -Felder durch elektrische Vierpolfelder ersetzt sind, und auch die Übergänge elektrisch induziert werden. Hierzu ist nur die Überlagerung eines zusätzlichen, homogenen Magnetfeldes in der Übergangsregion der Apparatur erforderlich.

Der Vorteil der elektrischen Ablenkfelder ist ihre Filterwirkung: Aus der Maxwell-Verteilung über die Rotationszustände filtern sie je nach Wahl der angelegten Gleichspannung Moleküle in einem bestimmten Zustand (J, m_J) heraus. Die Kombination eines elektrischen und

¹ GRÄFF, G., W. PAUL u. CH. SCHLIER: Z. Physik **153**, 38 (1958).

eines magnetischen Feldes in der C -Region ermöglicht es, durch Wahl der elektrischen Feldstärke die Stark-Effektenergie so groß zu machen, daß die Spektren der Isotope sowie der Moleküle in verschiedenen Schwingungszuständen aufgelöst werden können. Dies ist möglich, da die Stark-Effektenergien für verschiedene Isotope und Schwingungszustände differieren. So sind z.B. die Resonanzlinien der Fig. 7 vollständig aufgelöste, reine Übergänge zwischen zwei Hfs-Termen und können $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ -Molekülen im elektronischen Grundzustand und bestimmten Schwingungs- und Rotationszustand zugeordnet werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß durch geeignete Kombination des elektrischen und des magnetischen Feldes die Störungsrechnung für die Terme vereinfacht werden kann. Schließlich ist durch diese Kombination eine Vorzeichenbestimmung des magnetischen Momentes des Moleküls möglich.

Die ersten Versuche, magnetische Moleküleigenschaften mit einer elektrischen Resonanzapparatur zu bestimmen, wurden von A. M. RUSSEL durchgeführt². RUSSEL erhielt die μ_J/J -Werte für Li^6F^{19} und Li^7F^{19} , konnte jedoch nur bei der elektrischen Gleichfeldstärke $E=0$ Übergänge beobachten. Die von uns benutzte elektrische Molekularstrahlresonanzapparatur ist in¹ und³ eingehend beschrieben worden. Es sind deswegen im folgenden Abschnitt nur jene Änderungen aufgeführt, die durch den Einbau des Magneten erforderlich wurden.

II. Apparatur

Die Fig. 1 ist eine schematische Skizze der Apparatur. Die beiden elektrischen Vierpolfelder A und B haben auf Moleküle mit permanentem elektrischem Dipolmoment die Wirkung von Sammel- oder Zerstreuungslinsen, je nach dem Rotationszustand (J, m_J) der Moleküle. Die Brennweite dieser Vierpollinsen hängt von der angelegten Gleichspannung ab. Diese wird so gewählt, daß nur Moleküle im Zustand $J=1, m_J=0$ den Detektor erreichen. Zwischen die A - und B -Felder, die das Ofenloch auf den Detektor abbilden, ist die Übergangsregion — das C -Feld — eingeschoben. Durch das elektrische Gleichfeld E (Stark-Feld) und das dazu parallele, homogene Magnetfeld H (Zeeman-Feld) werden die Hfs-Terme des Moleküls elektrisch und magnetisch aufgespalten. Eine senkrecht zu den Feldern E und H eingestrahlte, elektrische Hochfrequenz induziert Übergänge der Art $\Delta m_J = \pm 1$ zwischen den aufgespaltenen Hfs-Niveaus, d.h. die Orientierung des Moleküls relativ zu E und H wird bei Einstrahlung einer Resonanzfrequenz $\nu_{mn} = (W_m - W_n)/h$ geändert. Die Moleküle verlassen dann das C -Feld im Zustand

² RUSSEL, A.M.: Phys. Rev. **111**, 1558 (1958).

³ SCHLIER, CH.: Z. Physik **147**, 600 (1957).

$J=1$, $m_J=\pm 1$ und werden folglich im B -Feld defokussiert. Ein Resonanzübergang kann deshalb an der Abnahme der Intensität des Molekülstroms am Detektor nachgewiesen werden. Mit Hilfe eines mechanischen Selektors wird aus der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung der

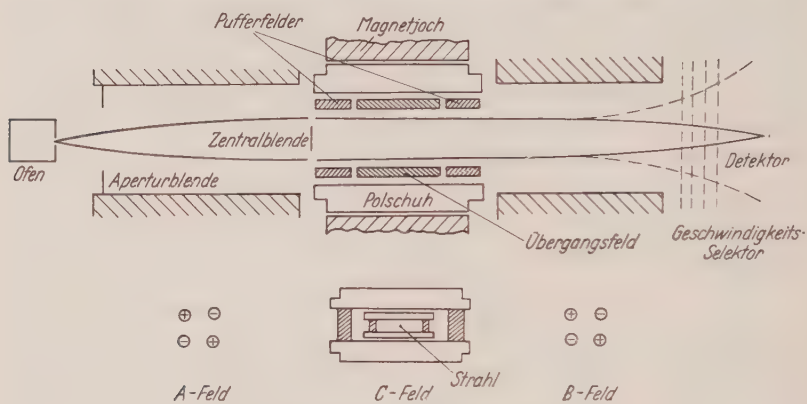


Fig. 1. Schematische Skizze der Apparatur

Moleküle im Strahl ein schmaler Bereich herausgeschnitten. Die Intensität vermindert sich dadurch etwa um einen Faktor 20.

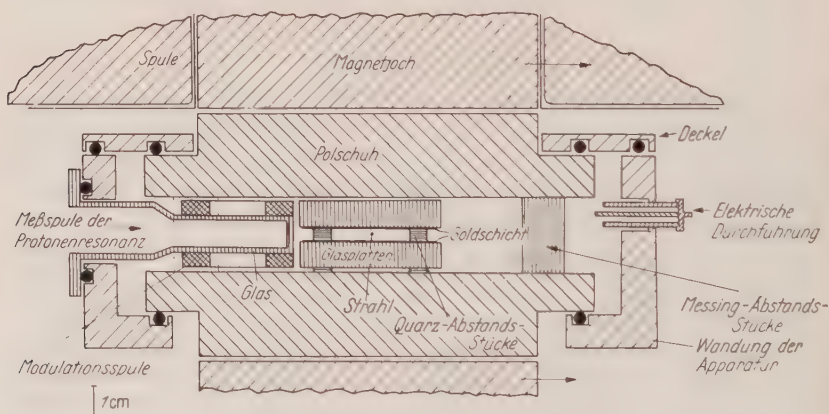


Fig. 2. Querschnitt durch die C-Region

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch das C-Feld der Apparatur. Die aus magnetisch weichem Eisen (Hyperm 0) hergestellten Polschuhe sind vom Joch des Magneten getrennt und bilden einen Teil der Wandung eines flachen Kastens aus Messing. Durch diese Trennung lassen sich die Polschuhe gut gegeneinander justieren. Zwölf Distanzstücke aus eisenfreiem Messing sorgen für eine über die ganze Polschuhfläche

konstante Weite des Spaltes von 2,7 cm. Beide Polschuhe sind an den Ecken starr miteinander verschraubt. Das Joch des Magneten in Gestalt eines „C“ mitsamt den darauf montierten Spulen ist auf Rollen gelagert und kann bei der Montage und Justierung des C-Feldes zurückgeschoben werden.

An das Übergangsfeld, das mit 9 cm Länge und 5 cm Breite den mittleren Teil der Polschuhfläche ($18 \times 22 \text{ cm}^2$) einnimmt, schließt sich nach beiden Seiten hin je ein Führungsfeld an (vgl. Fig. 1). Zwei auf der Innenseite vergoldete Glasplatten bilden jeweils einen Kondensator,

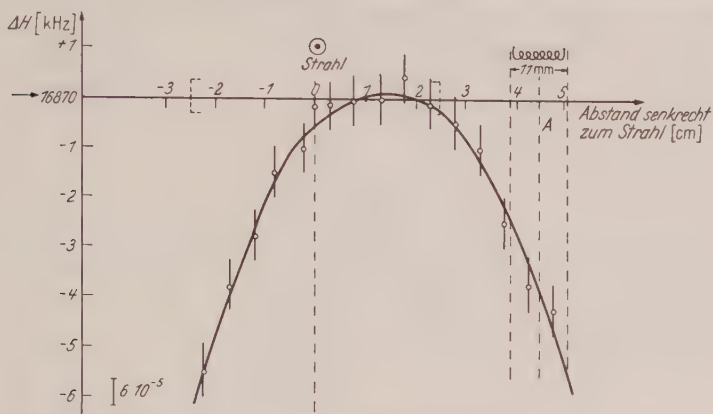


Fig. 3. Die Homogenität des Magnetfeldes

der das Führungsfeld zwischen den Vierpollinsen und dem eigentlichen C-Feld in der Mitte erzeugt. Ein Intensitätsverlust an fokussierten (1, 0)-Molekülen als Folge einer „Mischung“ bzw. Verteilung auf die drei m_J -Zustände in einer feldfreien Übergangszone wird durch diese Führungsfelder weitgehend vermieden. Das elektrische Gleichfeld E in der Übergangsregion wird von zwei plangeschliffenen, vergoldeten Glasplatten erzeugt, die von vier Quarz-Abstandsstücken auf 0,5 cm Distanz gehalten werden. Diese Anordnung stellt ein Pérot-Fabry Interferometer dar, bei dem auf optische Weise die Planparallelität der Glasplatten geprüft und mit einer Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ justiert werden kann.

Das Magnetfeld wurde mit Protonenresonanz ausgemessen. Fig. 3 gibt die Messungen quer zur Strahlrichtung wieder. Dem Ordinatenwert 0 entspricht ein Magnetfeld von 3962 Gauß, ein Wert, der knapp unterhalb der mit dem Magneten maximal erreichbaren Feldstärke liegt. Die gestrichelte Linie bei A bezeichnet den Ort, an dem sich während der Aufnahme der Spektren die Meßspule befand. Das wirk-same, am Orte des Strahls herrschende Feld ist um $2,2 \cdot 10^{-4}$ größer als das am Orte der Protonenresonanz gemessene Feld. Die weiter unten

angegebenen Magnetfeldstärken beziehen sich immer auf das am Orte des Molekularstrahls wirksame Feld, enthalten also bereits diese Korrektur. Die durch die Geometrie der Polschuhe bedingte relative Inhomogenität des Magnetfeldes längs des Molekularstrahles ist kleiner als $3 \cdot 10^{-4}$. Die Spannung am elektrischen Feld wurde über einen Normal-Widerstandsteiler mit der Spannung eines Normalelementes verglichen.

Der Strom des Elektromagneten wurde elektronisch geregelt. Nach dem Einlaufen des Magneten war die zeitliche Änderung des Feldes kleiner als einige 10^{-4} in 15 min (mittlere Zeit für die Aufnahme eines Spektrums). Bei der Ausmessung der Spektren wurde das Protonenresonanzsignal laufend überwacht und der Magnetstrom mit der Hand nachgeregelt, falls sich mit der Zeit eine meßbare Abweichung vom eingestellten Wert ergab.

III. Theorie

Der Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator eines zweiatomigen, polaren Moleküls im 1Σ -Grundzustand in einem kombinierten elektrischen Feld E und magnetischen Feld H hat folgende Gestalt*:

$$\begin{aligned} H = B J^2 - e(\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}) - \frac{\mu_1}{I_1} (\mathbf{I}_1 \cdot [1 - \boldsymbol{\sigma}^{(1)}] \cdot \mathbf{H}) - \\ - \frac{\mu_2}{I_2} (\mathbf{I}_2 \cdot [1 - \boldsymbol{\sigma}^{(2)}] \cdot \mathbf{H}) - \frac{\mu J}{J} (\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}) - \frac{1}{2} (\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{H}) + \left. \begin{aligned} &+ c_1 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{J}) + c_2 (\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{J}) + (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{I}_2). \end{aligned} \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

Der Energie-Operator wurde in dieser Form — bis auf den Stark-Effekt — zuerst von RAMSEY^{4,5} zur Deutung der Hfs-Spektren des H_2 -Moleküls verwandt. Es fehlen hier die Wechselwirkung zwischen einem Kernquadrupolmoment und dem Gradienten des inneren elektrischen Feldes des Moleküls, sowie Wechselwirkungen von Momenten höherer Ordnung, da beide Kernspins $I_1 = I_2 = 1/2$ sind. Die in dieser Arbeit gemessenen Spektren können mit dem oben genannten Hamilton-Operator vollständig erklärt werden.

Der erste Term in (1) stellt die Rotationsenergie des Moleküls dar. Der zweite Term beschreibt den Starkeffekt. Der dritte und vierte Term ergeben die Zeeman-Effekte der Kerne 1 und 2 mit den magnetischen Momenten μ_1 und μ_2 . $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ und $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ sind die Tensoroperatoren der magnetischen Abschirmung. Diese Abschirmung entsteht dadurch, daß durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld am Orte der Kerne ein Magnetfeld entsteht, das dem äußeren Feld ent-

* Operatoren sind fett gedruckt.

⁴ RAMSEY, N.F.: *Molecular Beams*. Oxford 1956.

⁵ RAMSEY, N.F., and H.R. LEWIS: *Phys. Rev.* **108**, 1246 (1957).

gegengerichtet ist. Die Abhängigkeit dieser Tensoren von der Orientierung wird weiter unten behandelt werden. Es folgt die Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Moleküls mit dem äußeren Feld H . Dieses magnetische Moment entsteht zum Teil durch die Rotation der beiden Kerne, zum Teil aus der Störung des elektronischen $^1\Sigma$ -Grundzustandes durch die Rotation. Der folgende Term beschreibt die diamagnetische Wechselwirkung, gekennzeichnet durch den Tensoroperator ξ . Die Abhängigkeit dieses Tensors der diamagnetischen Suszeptibilität von der Orientierung wird ebenfalls unten behandelt werden. Die Konstanten c_1 und c_2 beschreiben die Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Kerne 1 und 2 mit dem Magnetfeld, das durch den resultierenden Bahndrehimpuls der Elektronen und des anderen Kernes am Ort der Kerne 1 bzw. 2 erzeugt wird. Der Tensor d beschreibt die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der beiden Kerne. Hierbei handelt es sich teilweise um eine indirekte, elektronengekoppelte Wechselwirkung der beiden magnetischen Momente, teilweise um eine direkte Wechselwirkung. Die Abhängigkeit dieses Tensors von der Orientierung wird ebenfalls unten erörtert werden. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß H nicht das angelegte Feld H_0 ist, sondern $H = \left(H_0 - \frac{1}{c} [vE]\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$. Dabei ist v die thermische Geschwindigkeit der Moleküle. Das Analoge gilt für die elektrische Feldstärke (s. Anhang).

Die Konstanten c_1 , c_2 , μ_J/J und die Matricelemente der Tensoren $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ und ξ lassen sich folgendermaßen angeben (vgl. RAMSEY^{4,6} und TOWNES⁷):

$$c_1 = -2 \frac{\mu_1}{I_1} \frac{e Z_2 B}{c \hbar} \frac{R_2}{R^2} + 8 \frac{\mu_1}{I_1} \mu_B B \operatorname{Re} \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^1 | \mathbf{r}_1^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (2a)$$

$$c_2 = -2 \frac{\mu_2}{I_2} \frac{e Z_1 B}{c \hbar} \frac{R_1}{R^2} + 8 \frac{\mu_2}{I_2} \mu_B B \operatorname{Re} \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^2 | \mathbf{r}_2^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (2b)$$

$$\frac{\mu_3}{J} = \frac{eB}{c\hbar} (Z_1 R_1^2 + Z_2 R_2^2) - 4\mu_B B \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \lambda 0 | \sigma^{(1)} | 0 \lambda \rangle &= \frac{e^2 Z_2^2}{2 M_2 c^2} \langle \lambda | \{ \mathbf{1} \vec{R}_2 \cdot \vec{R}_{12} - \vec{R}_2 \vec{R}_{12} \} \frac{1}{R^3} | \lambda \rangle + \\ &+ \frac{e^2}{2 m c^2} \langle \lambda 0 | \sum_k \{ \mathbf{1} \vec{r}_k \cdot \vec{r}_{1k} - \vec{r}_k \vec{r}_{1k} \} \frac{1}{r_{1k}^3} | 0 \lambda \rangle - \\ &- 4 \mu_B^2 \operatorname{Re} \sum_{n \lambda'} \frac{\langle \lambda 0 | \vec{L} | n \lambda' \rangle \langle \lambda' n | \vec{L}^1 | \mathbf{r}_1^3 | 0 \lambda \rangle}{E_n - E_0}, \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

⁶ RAMSEY, N.F.: Phys. Rev. **86**, 243 (1952).

⁷ TOWNES, C.H., and A.L. SCHAWLOW: Microwave Spectroscopy, S. 207 ff. McGraw Hill 1955.

$$\left. \begin{aligned} \langle \lambda 0 | \sigma^{(2)} | 0 \lambda \rangle = & \frac{e^2 Z_1^2}{2 M_1 c^2} \langle \lambda | \{ \mathbf{1} \vec{R}_1 \cdot \vec{R}_{21} - \vec{R}_1 \vec{R}_{21} \} \frac{1}{R^3} | \lambda \rangle + \\ & + \frac{e^2}{2 m c^2} \langle \lambda 0 | \sum_k \{ \mathbf{1} \vec{r}_k \cdot \vec{r}_{2k} - \vec{r}_k \vec{r}_{2k} \} \frac{1}{r_{2k}^3} | 0 \lambda \rangle - \\ & - 4 \mu_B^2 R e \sum_{n \lambda'} \frac{\langle \lambda 0 | \vec{L} | n \lambda' \rangle \langle \lambda' n | \vec{L}^2 / r_2^3 | 0 \lambda \rangle}{E_n - E_0}, \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \lambda 0 | \xi | 0 \lambda \rangle = & - \frac{e^2 Z_1^2}{4 M_1 c^2} \langle \lambda | \mathbf{1} \vec{R}_1 \cdot \vec{R}_1 - \vec{R}_1 \vec{R}_1 | \lambda \rangle - \\ & - \frac{e^2 Z_2^2}{4 M_2 c^2} \langle \lambda | \mathbf{1} \vec{R}_2 \cdot \vec{R}_2 - \vec{R}_2 \vec{R}_2 | \lambda \rangle - \\ & - \frac{e^2}{4 m c^2} \langle \lambda 0 | \sum_k \mathbf{1} \vec{r}_k \cdot \vec{r}_k - \vec{r}_k \vec{r}_k | 0 \lambda \rangle + \\ & + 2 \mu_B^2 \sum_{n \lambda'} \frac{\langle \lambda 0 | \vec{L} | n \lambda' \rangle \langle \lambda' n | \vec{L} | 0 \lambda \rangle}{E_n - E_0}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Hier bedeuten Z_1 und Z_2 die Kernladungszahlen. $R = |\vec{R}_{12}| = |\vec{R}_{21}|$ ist der Abstand der beiden Kerne, $B = \frac{\hbar^2}{2A}$ die Rotationskonstante und μ_B das Bohrsche Magneton. Die Vektoren \vec{L}_1 , \vec{L}_2 und \vec{L} stellen die elektronischen Gesamtdrehimpulse bezogen auf den Kern 1, 2 bzw. den Schwerpunkt des Moleküls dar. Diese Operatoren enthalten keine Faktoren \hbar mehr. $\langle 0 | L_1^1 | n \rangle$ ist das Matrixelement der X -Komponente des elektronischen Gesamtdrehimpulses $L_v^1 = \sum_k l_k^1$ bezogen auf den Kern 1 und gebildet mit elektronischen Eigenfunktionen. $\langle 0 | L_2^2 | n \rangle$ stellt die analoge Größe bezogen auf den Kern 2 dar. Für $\sum_k \vec{l}_k \cdot \vec{r}_{1k}^3$ z. B. ist abgekürzt \vec{L}^1 / r_1^3 geschrieben. \vec{R}_1 , \vec{R}_2 , \vec{r}_k sind die Ortsvektoren der beiden Kerne bzw. des k -ten Elektrons gerechnet vom Schwerpunkt aus. \vec{R}_{12} und \vec{r}_{1k} sind die Ortsvektoren des Kerns 2 und des k -ten Elektrons bezogen auf den Kern 1, \vec{R}_{21} und \vec{r}_{2k} sind die analogen Vektoren bezogen auf den Kern 2. Ein Punkt zwischen zwei Vektoren bedeutet das Skalarprodukt, einfaches Aneinanderreihen das Tensorprodukt. $\mathbf{1}$ ist der Einheitstensor. λ bezeichnet die Orientierung des Moleküls. Es ergeben sich c_1 und c_2 in erg, wenn alle magnetischen Momente in erg/Gauß und die Energiegrößen B und $E_n - E_0$ in erg gemessen werden.

Der Ausdruck für die Matrixelemente des Tensors d (vgl. N. F. RAMSEY⁸⁾) ist oben nicht mit aufgeführt, da der Ausdruck in dieser expliziten Form im folgenden nicht verwandt wird.

⁸ RAMSEY, N. F.: Phys. Rev. **91**, 303 (1953).

Der Hamilton-Operator (1) gibt eine rein phänomenologische Beschreibung für die Wechselwirkungen der elektrischen und magnetischen Momente mit den äußeren Feldern sowie mit den inneren, durch die Rotation entstehenden Magnetfeldern. Infolgedessen mag die Zusammenstellung des Hamilton-Operators etwas willkürlich erscheinen. Dies ist aber nicht der Fall. Um nämlich zu den obigen Relationen der eingeführten Wechselwirkungskonstanten c_1 , c_2 , und μ_J/J bzw. der Tensoren $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ und ξ zu gelangen, ist ein Zurückgehen auf den allgemeinen Hamilton-Operator der Form:

$$\mathbf{H}' = \sum_s \frac{1}{2m_s} \left(\mathbf{p}_s - \frac{e}{c} q_s \mathbf{A}_s \right)^2 + V + V' \quad (6)$$

erforderlich. Die Summe läuft hier über die Kerne und alle Elektronen. Für \mathbf{A}_s ist das gesamte Vektorpotential am Orte des s -ten Teilchens einzusetzen, also das Vektorpotential des homogenen, äußeren Magnetfeldes und der Anteile, die die magnetischen Kernmomente beitragen. Die potentielle Energie V stellt die Coulomb-Energie der Elektronen und Kerne dar. V' ist die potentielle Energie der elektrischen und magnetischen Momente in den Feldern E und $H_s = \text{rot } A_s$. Für q_s sind die Ladungszahlen $q_1 = Z_1$, $q_2 = Z_2$ für die beiden Kerne des Moleküls und $q_k = -1$ für die Elektronen. Nach dem Ausquadrieren dieser Gleichung ergeben sich aus einer Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung die Beziehungen (2a) bis (5). Dies wurde von RAMSEY und ABRAGAM⁹ durchgeführt mit dem Unterschied, daß hier in (6) auch die Kernbeiträge einbegriffen sind. Formal wurde dies durch die Ausdehnung der Summation über die Kerne erreicht. Den obigen Beziehungen liegt die Annahme zugrunde, daß Spinterme (außer bei \mathbf{d}) erst in höherer als zweiter Näherung Beiträge liefern und folglich vernachlässigt werden können. Man sieht, daß der Hamilton-Operator (1), der sich mit der in den letzten 20 Jahren wachsenden Meßgenauigkeit entwickelt hat, nunmehr eine gewisse Vollständigkeit erreicht hat. Er enthält alle Wechselwirkungen, die man aus (6) bei einer Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung berechnen kann. Es fehlt hier lediglich die elektrische Polarisierbarkeit α , die zu einem Energieterm der Form $\frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \alpha \cdot \mathbf{E})$ führen würde. Dieser relativ kleine Effekt der echten Deformation der Elektronenhülle ist nicht trennbar von dem gemessenen quadratischen Stark-Effekt, der durch die Behinderung der Rotation des Moleküls im elektrischen Feld bedingt ist. Ferner fehlen Terme der Art $(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{I}_1)$, die entweder prinzipiell mit der Molekularstrahlresonanzmethode nicht meßbar oder in unserem Falle Null sind.

⁹ ABRAGAM, A.: Suppl. al Nuovo Cim. **6**, (X), 1015 (1957).

*Die Abhängigkeit der Tensoren von der Orientierung des Moleküls
im äußeren Feld*

1. *Der Tensor der magnetischen Abschirmung.* Die magnetische Abschirmung des Kerns 1 durch die Elektronen und den Kern 2 wurde in der Form $\mathbf{W}_1 = \frac{\mu_1}{I_1} (\mathbf{I}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{H})$ angesetzt. Ausgeschrieben in kartesischen Koordinaten lautet dieser Ausdruck: $\mathbf{W}_1 = \frac{\mu_1}{I_1} \sum_{i,k} \mathbf{I}_{1i} \boldsymbol{\sigma}_{ik}^{(1)} \mathbf{H}_k$. Wegen der Vertauschbarkeit der Operatoren hätte man die Wechselwirkung auch in der Form $\mathbf{W}_1 = \frac{\mu_1}{I_1} \sum_{i,k} \mathbf{H}_i \boldsymbol{\sigma}_{ik}^{(1)} \mathbf{I}_{1k}$ niederschreiben können. Der Operator $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ ist ein symmetrischer Tensoroperator zweiter Stufe.

Ein beliebiger Tensor A der Stufe 2 besitzt im dreidimensionalen Raum neun voneinander unabhängige Komponenten A_{ik} . Er läßt sich in drei irreduzible Bestandteile A^0 , A^1 und A^2 zerlegen, die sich bei räumlichen Drehungen verschieden transformieren. A^0 ist ein Skalar mit nur einer „Komponente“ und transformiert sich mit D^0 *, A^1 ist ein antisymmetrischer Tensor mit drei Bestimmungsstücken, der sich mit D^1 transformiert. A^2 schließlich ist durch fünf Komponenten gekennzeichnet, transformiert sich mit D^2 und stellt einen symmetrischen Tensor mit der Spur Null dar. Aus den neun Komponenten A_{ik} lassen sich also drei Gruppen bilden mit bzw. 1, 3 und 5 Elementen, die sich bei räumlichen Drehungen nur untereinander mischen. Hieraus geht hervor, daß sich der *symmetrische* Tensoroperator $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ in zwei Teile zerlegen läßt: $\boldsymbol{\sigma}^{(1)} = \boldsymbol{\sigma}_s^{(1)} + \boldsymbol{\sigma}_T^{(1)}$. In dieser Gleichung ist $\boldsymbol{\sigma}_s^{(1)}$ ein Skalar, 1 der Einheitsoperator und $\boldsymbol{\sigma}_T^{(1)}$ ein symmetrischer Tensor mit der Spur Null, der sich mit D^2 transformiert — also genau wie eine Kugelfunktion zweiter Ordnung. Diese Kenntnis der Transformationseigenschaft von $\boldsymbol{\sigma}_T^{(1)}$ ist an sich völlig ausreichend, um in einer I_1, m_1, J, m_J -Darstellung mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems alle Matrixelemente der Wechselwirkung $(\mathbf{I}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^{(1)} \cdot \mathbf{H})$ auszurechnen**. Da im folgenden nur die Diagonalelemente in J benötigt werden, kann man die Rechnung jedoch vereinfachen, indem man $\boldsymbol{\sigma}_T^{(1)}$ direkt aus dem Komponenten des Drehimpulses selbst aufbaut:

$$(\boldsymbol{\sigma}_T^{(1)})_{ik} = \alpha \sigma_T^{(1)} (3\mathbf{J}_i \mathbf{J}_k + 3\mathbf{J}_k \mathbf{J}_i - 2\delta_{ik} \mathbf{J}^2).$$

Abgesehen von dem skalaren Faktor α ist diese Bildung eines spurlosen, symmetrischen Operators zweiter Stufe aus den \mathbf{J}_i eindeutig. Die obige Beziehung ermöglicht also die Berechnung von Matrixelementen der

* Über die Definition der irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe vgl. E. WIGNER, Gruppentheorie. 1931.

** Vgl. z.B. EDMONDS, A.R.: Angular Momentum in Quantum Mechanics. 1957.

Art $\langle J, m_J | \sigma_T^{(1)} | J, m_J' \rangle$. $\sigma_T^{(1)}$ ist in der letzten Gleichung streng genommen noch ein Operator, der jedoch nur auf die elektronischen Eigenfunktionen wirkt. Da es im folgenden auf die m_J -Abhängigkeit des gesamten Ausdrucks ankommt, sei der Erwartungswert für den elektronischen Grundzustand bereits gebildet. Die Größe $\sigma_T^{(1)}$ stellt dann ein Matrixelement, also eine Zahl dar. Das Analoge gilt für $\sigma_s^{(1)}$. Der Normierungsfaktor errechnet sich zu $[(2J-1)(2J+3)]^{-1}$ *. Für W_1 ergibt sich schließlich, wenn man noch H in die z -Richtung legt:

$$W_1 = \frac{\mu_1}{I_1} H \left(\sigma_s^1 I_{1z} + \frac{\sigma_T^1}{(2J-1)(2J+3)} \{ 3(I_1 \cdot J)J_z + 3J_z(I_1 \cdot J) - 2J^2 I_{1z} \} \right).$$

Aus der Form der Gleichung geht hervor, daß es in m_J nichtdiagonale Matrixelemente der magnetischen Abschirmung gibt**.

Im moleküleigenen Koordinatensystem mit der z -Achse längs der Kernverbindungsline hat $\sigma^{(1)}$ die Komponenten:

$$\sigma_{xx}^{(1)} = \sigma_{yy}^{(1)} = \sigma_{\perp}^{(1)}; \quad \sigma_{zz}^{(1)} = \sigma^{(1)}$$

oder, zerlegt in den skalaren und tensoriellen Anteil:

$$\sigma^{(1)} = \begin{pmatrix} \sigma_s^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_s^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_s^{(1)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_T^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_T^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & -2\sigma_T^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel}^{(1)} \end{pmatrix}.$$

Durch Spurbildung folgt hieraus:

$$\sigma_s^{(1)} = \frac{1}{3} (2\sigma_{\perp}^{(1)} + \sigma_{\parallel}^{(1)}); \quad \sigma_T^{(1)} = \frac{1}{3} (\sigma_{\perp}^{(1)} - \sigma_{\parallel}^{(1)}).$$

Für die Größen $\sigma_{\perp}^{(1)}$ und $\sigma_{\parallel}^{(1)}$, die magnetischen Abschirmungen senkrecht und parallel zur Kernverbindungsline, ergibt sich nach RAMSEY¹⁰ oder nach Gl. (4a), wenn als Bezugspunkte für die Koordinaten und Drehimpulse der Kern 1 gewählt wird:

$$\sigma_{\perp}^{(1)} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | \sum_k \frac{z_{1k}^2 + y_{1k}^2}{r_{1k}^3} | 0 \rangle - 4\mu_B^2 \text{Re} \sum_n \frac{\langle 0 | L_x^1 | n \rangle \langle n | L_x^1 | r_1^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0},$$

$$\sigma_{\parallel}^{(1)} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | \sum_k \frac{x_{1k}^2 + y_{1k}^2}{r_{1k}^3} | 0 \rangle.$$

Die Kernbeiträge sind um einen Faktor m/M kleiner und können deshalb hier und im folgenden vernachlässigt werden. In diesen beiden Aus-

* Vgl. RAMSEY, N.F.: Phys. Rev. **85**, 60 (1951).

** Hierauf machte uns Herr SCHLIER freundlicherweise aufmerksam.

¹⁰ RAMSEY, N.F.: Phys. Rev. **83**, 540 (1951).

drücken kennzeichnet das Symbol $|0\rangle$ den elektronischen Grundzustand. Zu einem $\Delta m_J = \pm 1$ -Übergang trägt die Asymmetrie der magnetischen Abschirmung des Korns 1 den Betrag bei:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1}{I_1} m_1 H [\langle 1, \pm 1 | \sigma^{(1)} | 1, \pm 1 \rangle - \langle 1, 0 | \sigma^{(1)} | 1, 0 \rangle] \\ = \frac{\mu_1}{I_1} m_1 H (\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = \langle 1, \pm 1 | \mathbf{W}_1 | 1, \pm 1 \rangle - \langle 1, 0 | \mathbf{W}_1 | 1, 0 \rangle. \end{aligned}$$

Statt $(\sigma_{1,\pm 1} - \sigma_{1,0})^1$ ist abgekürzt $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ geschrieben. Der Einfluß der nichtdiagonalen Elemente von $\sigma^{(1)}$ ist hier noch nicht mit einbezogen.

Nach dem Einsetzen des errechneten Ausdrucks für \mathbf{W}_1 erhält man:

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = \frac{2}{5} (\sigma_{\pm}^{(1)} - \sigma^{(1)}).$$

Die bei einem $\Delta m_J = \pm 1$ -Übergang im Magnetfeld meßbare Größe ist also $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = 6/5 \cdot \sigma_T^1$, bzw. $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = 6/5 \cdot \sigma_T^{(2)}$ für den Kern 2. Aus den obenstehenden Beziehungen erhält man für die Differenz der Abschirmungen in den Zuständen $(1, \pm 1)$ und $(1, 0)$ die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} (\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = & -\frac{e^2}{10 m c^2} \langle 0 | \sum_k \frac{3 \mathbf{z}_{1k}^2 - \mathbf{r}_{1k}^2}{\mathbf{r}_{1k}^3} | 0 \rangle - \\ & - \frac{8}{5} \mu_B^2 R e \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x^1 | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^1 / \mathbf{r}_1^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0} \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

$$\left. \begin{aligned} (\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = & -\frac{e^2}{10 m c^2} \langle 0 | \sum_k \frac{3 \mathbf{z}_{2k}^2 - \mathbf{r}_{2k}^2}{\mathbf{r}_{2k}^3} | 0 \rangle - \\ & - \frac{8}{5} \mu_B^2 R e \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x^2 | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^2 / \mathbf{r}_2^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0} \end{aligned} \right\} \quad (7b)$$

Diese Asymmetrie der magnetischen Abschirmung der beiden Kerne zerfällt in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Anteil. Der erste, diamagnetische Beitrag rührt von der Lamor-Präzession der um die betreffenden Kerne verteilten Elektronen her. Das zweite, mit entgegengesetztem Vorzeichen eingehende Glied stellt den Einfluß des durch die Rotation entstehenden Paramagnetismus der im Ruhezustand rein diamagnetischen Elektronenhülle in Rechnung. Dieser letzte Term tritt in ähnlicher Form auch in dem Ausdruck für den elektronischen Anteil zur $I \cdot J$ -Kopplung auf [vgl. Gl. (2a) und (2b)]. Der diamagnetische Anteil zur Differenz der Abschirmung ist proportional einer quadrupolartigen Größe $(Q^i / r_i^3) = \langle 0 | \sum_k \frac{3 \mathbf{z}_{ik}^2 - \mathbf{r}_{ik}^2}{\mathbf{r}_{ik}^3} | 0 \rangle$ bezogen auf den

Kern i und gewichtet mit $1/r_i^3$. Die beiden Ausdrücke (Q^1/r_1^3) und (Q^2/r_2^3) sind ein Maß für die Abweichung der elektronischen Ladungsverteilung von der Kugelgestalt, jeweils gesehen von dem Kern aus, auf den sie sich beziehen.

2. *Der Tensor der diamagnetischen Suszeptibilität.* Ganz analog wie mit der magnetischen Abschirmung verfährt man mit dem Term $-\frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{H})$. Es ist nur nötig, $\frac{\mu_1}{I_1} \mathbf{I}_1$ durch $-\frac{1}{2} \mathbf{H}$ zu ersetzen. Der skalare Anteil ist hier ein konstanter, von keinen Quantenzahlen abhängiger Summand, der weggelassen werden kann:

$$-\frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{H}) = -\frac{\xi_T}{(2J-1)(2J+3)} [3(\mathbf{H} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}) - \mathbf{J}^2 \mathbf{H}^2].$$

Nichtdiagonale Matrixelemente gibt es in diesem Falle nicht. Die Diagonalglieder lauten ohne den nicht meßbaren, skalaren Anteil

$$-\frac{1}{2} H^2 \xi_{J, m_J} = -\frac{\xi_T}{(2J-1)(2J+3)} [3m_J^2 - J(J+1)] H^2.$$

Hieraus ergibt sich für einen $\Delta m_J = \pm 1$ -Übergang:

$$\frac{1}{2}(\xi_{\pm 1} - \xi_0) H^2 = \frac{3}{5} \xi_T H^2 \quad \text{oder (vgl. RAMSEY¹¹)}$$

$$\frac{1}{2}(\xi_{\pm 1} - \xi_0) H^2 = \frac{1}{5}(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}) H^2.$$

ξ und ξ_{\perp} sind die molekularen Suszeptibilitäten in Richtung der Kernverbindungsline bzw. senkrecht dazu. Die aus den Übergangsfrequenzen berechenbare Größe $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$, also die Differenz der Suszeptibilität in den beiden Zuständen $(1, \pm 1)$ und $(1, 0)$, ist bis auf einen Faktor $6/5$ gleich der Größe ξ_T . Nach Gl. (5) ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\xi_{\pm 1} - \xi_0) = & -\frac{e^2}{20 m c^2} \left\langle 0 \left| \sum_k 3z_k^2 - r_k^2 \right| 0 \right\rangle + \left\{ \right. \\ & \left. + \frac{4}{5} \mu_B^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Die Kernbeiträge können wiederum vernachlässigt werden. Die Koordinaten und Bahndrehimpulse sind auf den Schwerpunkt des Moleküls bezogen. Für $(\xi_{1, \pm 1} - \xi_{1, 0})$ ist abgekürzt $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ geschrieben. Der diamagnetische Anteil in (8) ist proportional dem Quadrupolmoment der Elektronenverteilung bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls und ist ein Maß für die Abweichung dieser Ladungsverteilung

¹¹ RAMSEY, N.F.: Phys. Rev. **78**, 221 (1950).

von der Kugelgestalt. Der zweite, paramagnetische Anteil hat im wesentlichen dieselbe Form wie der elektronische Beitrag zum magnetischen Moment [zweiter Summand in Gl. (3)].

3. *Der Tensor der Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung.* Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Kerne 1 und 2, die in (1) in der Form $(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{I}_2)$ niedergeschrieben ist, läßt sich in gleicher Weise behandeln:

Der symmetrische Tensoroperator zweiter Stufe \mathbf{d} kann wieder in einen skalaren Anteil $d_s \mathbf{1}$ und einen spurlosen Tensoranteil \mathbf{d}_T zerlegt werden. Die Größe d_s beschreibt den skalaren Anteil der indirekten, elektronengekoppelten Wechselwirkung der beiden Kernspins \mathbf{I}_1 und \mathbf{I}_2 . Für d_s wird im folgenden in Übereinstimmung mit der früheren Arbeit¹ c_4 geschrieben. Die direkte Wechselwirkung der beiden Kernspins sowie der Tensoranteil der indirekten, elektronengekoppelten Wechselwirkung wird durch \mathbf{d}_T erfaßt. Für die Orientierungsabhängigkeit ergibt sich wiederum der analoge Ausdruck wie bei der magnetischen Abschirmung. Die der Größe $\sigma_T^{(1)}$ entsprechende Konstante wird hier wie in ¹ $5 \cdot c_3$ genannt. Es gilt demnach:

$$\begin{aligned} (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{I}_2) &= \mathbf{I}_1 \cdot [d_s \mathbf{1} + \mathbf{d}_T] \cdot \mathbf{I}_2 \\ &= c_4 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) + \frac{5 c_3}{(2J-1)(2J+3)} \{ 3 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{J}) (\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{J}) + \\ &\quad + 3 (\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{J}) (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{J}) - 2 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \mathbf{J}^2 \}. \end{aligned}$$

Dabei ist der Anteil von c_3 , der der direkten Wechselwirkung entspricht:

$$c_{3\text{dir}} = \frac{1}{5} \left\langle \frac{g_1 g_2}{R^3} \right\rangle_{v=0} = \frac{1}{5} g_1 g_2 \left\langle \frac{1}{R^3} \right\rangle_{v=0}.$$

Die Beiträge der indirekten, elektronengekoppelten Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Kerne sind von RAMSEY⁸ berechnet worden.

Die Tabelle 1 gibt die gesamte Energiematrix für den ersten Rotationszustand nach Diagonalisierung des Stark-Effektes in 2. Ordnung wieder. Es ist die entkoppelte Darstellung gewählt:

$$H_{i\hbar} = \langle 1, m'_j; 1/2, m'_1; 1/2, m'_2 | \mathbf{H} | 1, m_j; 1/2, m_1; 1/2, m_2 \rangle.$$

Die großen Energiebeiträge, herrührend vom Zeeman- und Stark-Effekt, erscheinen in dieser Darstellung bereits in der Diagonalen. Der Stark-Effekt ist mit $\beta = \frac{\mu_e^2 E^2}{20 B}$ abgekürzt. Die Größen $H_{\pm} = H_x \pm i H_y$ bedeuten die Querkomponenten von H im verwandten Koordinatensystem, in dem die elektrische Feldstärke E in z -Richtung liegt. Die erreichte

Parallelität von E und H war so gut, daß diese Elemente gestrichen werden konnten. Jeweils in der untersten Zeile der Kästchen stehen jene Glieder, die die Operatoren σ und ξ beitragen. Die Untermatrizen zum gleichen Wert von $M = m_J + m_1 + m_2$ sind stärker umrahmt.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei unter Verwendung einiger symbolischer Abkürzungen für Summen von Matrixelementen noch einmal kurz zusammengestellt, welche Relationen die Theorie für die einzelnen, aus den Übergangsfrequenzen berechenbaren Konstanten liefert.

$$c_1 = -2 \frac{\mu_1}{I_1} \frac{e Z_2 B}{c \hbar R} + 8 \frac{\mu_1}{I_1} \mu_B B(L^1, L^1/r_1^3), \quad (2a)'$$

$$c_2 = -2 \frac{\mu_2}{I_2} \frac{e Z_1 B}{c \hbar R} + 8 \frac{\mu_1}{I_1} \mu_B B(L^2, L^2/r_2^3), \quad (2b)'$$

$$\frac{\mu_J}{J} = \frac{e B}{c \hbar} (Z_1 R_1^2 + Z_2 R_2^2) - 4 \mu_B^2 B(L, L), \quad (3)'$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = \frac{e^2}{10 m c^2} (Q^1/r_1^3) - \frac{8}{5} \mu_B^2 (L^1, L^1/r_1^3), \quad (7a)'$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = \frac{e^2}{10 m c^2} (Q^2/r_2^3) - \frac{8}{5} \mu_B^2 (L^2, L^2/r_2^3), \quad (7b)'$$

$$(\xi_{\pm 1} - \xi_0) = -\frac{e^2}{20 m c^2} (Q) + \frac{4}{5} \mu_B^2 (L, L). \quad (8)'$$

Die genaue Bedeutung der Abkürzungen $(L^1, L^1/r_1^3)$, (Q) usw. geht aus einem Vergleich mit den entsprechenden Gln. (2a), (2b), (3), (7a), (7b) und (8) hervor, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß bei (2a)' und (2b)' gegenüber (2a) und (2b) eine Verschiebung des Bezugspunktes jeweils beim ersten Drehimpuls in den Ausdrücken $(L^1, L^1/r_1^3)$ und $(L^2, L^2/r_2^3)$ stattgefunden hat.

IV. Termschema und Spektrum

In der Matrix von Tabelle 1 stehen Zeeman- und Stark-Effekt — also die relativ großen Energiebeiträge — bereits in der Diagonalen. Der Einfluß, den die nichtdiagonalen Elemente auf die Termniveaus haben, wurde durch Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß infolge des gegenläufigen Stark- und Zeeman-Effektes bei einigen Termen Überschneidungen auch innerhalb der Untermatrizen zum gleichen M -Wert auftreten können. Für solche Feldstärkekombinationen versagt die Störungsrechnung. Diese sonst verbotenen Überschneidungen von Termen gleichen M -Wertes sind nach einem Theorem von WIGNER und v. NEUMANN¹² erlaubt, wenn die Lage der Terme von zwei unabhängig voneinander veränderlichen Parametern — hier E und H — abhängen.

¹² WIGNER, E., u. J. v. NEUMANN: Phys. Z. **30**, 467 (1929).

Tabelle 1

m_J			-1	-1	-1	0	-1	0
	m_1		-1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
	m_2		-1/2	1/2	-1/2	-1/2	1/2	1/2
-1	-1/2	-1/2	$-\beta + \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4} + (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) H_Z + (\mu_1 \alpha_1 + \mu_2 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$	$-\mu_2 H_+$	$-\mu_1 H_+$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$		
-1	-1/2	1/2	$-\mu_2 H_-$	$-\beta + \frac{1}{2}(c_1 - c_2) - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4} + (\mu_1 - \mu_2 + \mu_3) H_Z - (\mu_1 \alpha_1 - \mu_2 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$	$-\frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_T^2 H_Z$	$-\mu_1 H_+$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$
-1	1/2	-1/2	$-\mu_1 H_-$	$-\frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$-\beta - \frac{1}{2}(c_1 - c_2) - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4} + (\mu_2 - \mu_1 + \mu_3) H_Z - (\mu_2 \alpha_1 - \mu_1 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_T^2 H_Z$	$-\mu_2 H_+$	
0	-1/2	-1/2	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_T^2 H_Z$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_T^2 H_Z$	$2\beta - c_3 + \frac{c_4}{4} + (\mu_1 + \mu_2) H_Z - (\mu_1 \alpha_1 + \mu_2 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$		$-\mu_2 H_+$
-1	1/2	1/2		$-\mu_1 H_-$	$-\mu_2 H_-$		$-\beta - \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4} + (\mu_1 + \mu_2 - \mu_3) H_Z + (\mu_1 \alpha_1 + \mu_2 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_T^2 H_Z$
0	-1/2	1/2		$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$		$-\mu_2 H_-$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_T^2 H_Z$	$2\beta - c_3 - \frac{c_4}{4} + \mu_1 - \mu_2 H_Z - (\mu_1 \alpha_1 - \mu_2 \alpha_2) H_Z \xi_{1/2}$
0	1/2	-1/2			$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$-\mu_1 H_-$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_T^2 H_Z$	$c_3 + \frac{c_4}{2}$
1	-1/2	-1/2				$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$3c_3$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_T^2 H_Z$
0	1/2	1/2					$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$-\mu_1 H_-$
1	-1/2	1/2						$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$
1	1/2	-1/2						
1	1/2	1/2						

Nicht nur der Stark-Effekt, sondern auch der Zeeman-Effekt der Kerne verschiebt die Terme — verglichen mit den inneren Wechselwirkungen — gewaltig. Es macht sich jedoch der Zeeman-Effekt der

Tabelle 1

0	1	0	1	1	1
$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$1/2$
$-1/2$	$-1/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$1/2$
$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$					
$-\mu_1 H_+$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$				
$\frac{c_2}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_1^2 H_Z$	$3c_3$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$			
$c_3 + \frac{c_4}{2}$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_1^2 H_Z$	$-\mu_1 H_+$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$		
$2\beta + c_3 - \frac{c_4}{4} + (\mu_2 \mu_1) H_Z - (\mu_2 \sigma_1^2 - \mu_1 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_1^2 H_Z$	$-\mu_2 H_+$		$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$	
$\frac{c_1}{\sqrt{2}} - \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_1^2 H_Z$	$-\beta - \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4} + (\mu_1 + \mu_2 \mu_1) H_Z - (\mu_1 \sigma_1^2 + \mu_2 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$		$-\mu_2 H_+$	$-\mu_1 H_+$	
$-\mu_2 H_-$		$2\beta - c_3 + \frac{c_4}{4} - (\mu_1 + \mu_2) H_Z + (\mu_1 \sigma_1^2 + \mu_2 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_1^2 H_Z$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_1^2 H_Z$	$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_+$
	$-\mu_2 H_-$	$\frac{c_1}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_1 \sigma_1^2 H_Z$	$-\beta - \frac{1}{2}(c_1 - c_2) - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4} + (\mu_1 - \mu_2 \mu_1) H_Z - (\mu_1 \sigma_1^2 - \mu_2 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$	$-\frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{2}$	$-\mu_1 H_+$
$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$-\mu_1 H_-$	$\frac{c_2}{\sqrt{2}} + \frac{3c_3}{2\sqrt{2}} - \frac{6}{5\sqrt{2}} \mu_2 \sigma_1^2 H_Z$	$-\frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{2}$	$-\beta + \frac{1}{2}(c_1 + c_2) - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4} - (\mu_1 \mu_2 + \mu_1) H_Z + (\mu_1 \sigma_1^2 + \mu_2 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$	$-\mu_2 H_+$
		$-\frac{\mu_J}{\sqrt{2}} H_-$	$-\mu_1 H_-$	$-\mu_2 H_-$	$-\beta + \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4} - (\mu_1 + \mu_2 + \mu_1) H_Z + (\mu_1 \sigma_1^2 + \mu_2 \sigma_1^2) H_Z \xi_{1/2}^2$

Kerne bei den beobachteten $\Delta m_J = \pm 1$ -Übergängen — bei denen die Kernspins ja ihre Richtung zum Felde H beibehalten — nur auf dem Umweg über die verschiedene magnetische Abschirmung in den

verschiedenen m_J -Zuständen bemerkbar. Die Tabelle 2 gibt die Lage der Terme in Abhängigkeit von den Feldern E und H wieder. Die anzubringenden, feldabhängigen Korrekturen sind mit $K_\alpha(E, H)$ abgekürzt. Bis auf die $K_\alpha(E, H)$ handelt es sich um die Diagonale der Matrix H_{ik} ; nur in etwas anderer Gruppierung: Die vier zuerst aufgeführten Terme mit $m_J = 0$ stellen die in der ersten Vierpollinse „fokussierten Terme“ dar. In diesen Zuständen befinden sich die Moleküle beim Eintritt in

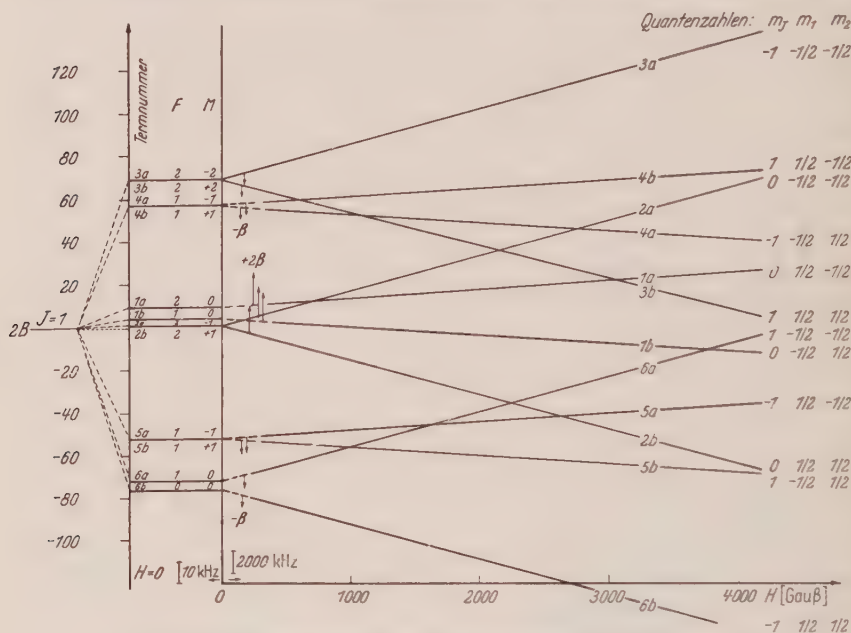


Fig. 4. Aufspaltung der Hyperfeinstruktur des Rotationsterms $J=1$ (schematisch) $F=I_1+I_2+J$,
 $M=m_1+m_2+m_3$

die Übergangsregion. Durch induzierte Emission gehen die Moleküle in die acht tieferliegenden Zustände mit $m_J = \pm 1$ über. Nach dem Übergang sind sie in der zweiten Vierpollinse defokussierenden Kräften ausgesetzt. Die Terme sind mit 1a, 1b usw. benannt. Für H_x ist im folgenden immer H geschrieben. Die Theorie ergibt für σ_{+1} und σ_{-1} sowie für ξ_{+1} und ξ_{-1} gleiche Werte. Deshalb sind diese Größen im folgenden mit $\sigma_{\pm 1}$ bzw. $\xi_{\pm 1}$ bezeichnet.

Das Diagramm in Fig. 4 zeigt die Feldabhängigkeit der Terme in einer schematischen Darstellung. In der Zeichnung ist $\beta \approx 0$ angenommen. Die an die drei Termgruppen angefügten Pfeile sollen andeuten, in welcher Richtung ein elektrisches Feld die Terme verschieben würde. Links der Linie $H=0$ ist die Hfs bei sehr vergrößertem Ordinatenmaßstab eingezeichnet. Zugrunde gelegt sind jene c_i -Werte, die

Tabelle 2. Die Terme in Abhängigkeit von E und H

Term Nr.	M	Quantenzahlen m_J m_I m_S	Stark-Effekt	Hyperfein-Struktur	Zeeman-Effekte	Magnetische Abschirmung	Diamagnetismus	Korrekturen 2. Ordnung
1a	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2β	$+c_3 - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2\sigma_0^2 - \mu_1\sigma_0^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_0H^2 + K_{1a}(E, H)$
1b	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2β	$+c_3 - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2\sigma_0^2 - \mu_1\sigma_0^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_0H^2 + K_{1b}(E, H)$
2a	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2β	$-c_3 + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2\sigma_0^2 + \mu_1\sigma_0^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_0H^2 + K_{2a}(E, H)$
2b	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2β	$-c_3 + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2\sigma_0^2 + \mu_1\sigma_0^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_0H^2 + K_{2b}(E, H)$
3a	-2	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\beta + \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_1 + \mu_2 + \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_{-1}^2 + \mu_1\sigma_{-1}^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_{-1}H^2 + K_{3a}(E, H)$
4a	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\beta + \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2 - \mu_1 - \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_{-1}^2 - \mu_1\sigma_{-1}^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_{-1}H^2 + K_{4a}(E, H)$
5a	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\beta - \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2 - \mu_1 + \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_{-1}^2 - \mu_1\sigma_{-1}^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_{-1}H^2 + K_{5a}(E, H)$
6b	0	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\beta - \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_1 + \mu_2 - \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_{-1}^2 + \mu_1\sigma_{-1}^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_{-1}H^2 + K_{6b}(E, H)$
3b	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\beta + \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_1 + \mu_2 + \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_1^2 + \mu_1\sigma_1^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_1H^2 + K_{3b}(E, H)$
4b	1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\beta + \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2 - \mu_1 - \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_1^2 - \mu_1\sigma_1^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_1H^2 + K_{4b}(E, H)$
5b	1	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\beta - \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} - \frac{c_3}{2} - \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_2 - \mu_1 + \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_1^2 - \mu_1\sigma_1^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_1H^2 + K_{5b}(E, H)$
6a	0	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\beta - \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} + \frac{c_3}{2} + \frac{c_4}{4}$	$-(\mu_1 + \mu_2 - \mu_J)H$	$-(\mu_2\sigma_1^2 + \mu_1\sigma_1^1)H$	$-\frac{1}{2}\xi_1H^2 + K_{6a}(E, H)$

Fokussiert

sich aus den früheren Messungen¹ am TIF ergeben haben. Rechts der Linie $H=0$ ist die Verschiebung der Terme im Magnetfeld aufgetragen, die im wesentlichen vom Zeeman-Effekt der Kerne herrührt. Für kleine Magnetfelder ergeben sich — außer bei den Termen 2a, 2b und 3a, 3b — Abweichungen von der linearen Feldabhängigkeit. Die in der früheren Arbeit¹ ausgerechneten Wurzel ausdrücke beschreiben für kleine H die Termlagen. Dieser Bereich ist in Fig. 4 gestrichelt gezeichnet. Für die Werte der magnetischen Momente des Thallium-

bzw. Fluorkerns wurde

verwendet⁴: $\mu_1 = \mu_{Tl} = 1,2405 \text{ kHz/Gauß}$; $\mu_2 = \mu_F = 2,0037 \text{ kHz/Gauß}$.

Schon beim Felde $H=0$ sind die meisten Terme durch das angelegte, schwache elektrische Feld aufgespalten. Die stark eingezeichneten, bei $H=0$ noch zweifach entarteten Terme spalten im Magnetfeld jeweils in ihre beiden a - und b -Komponenten auf.

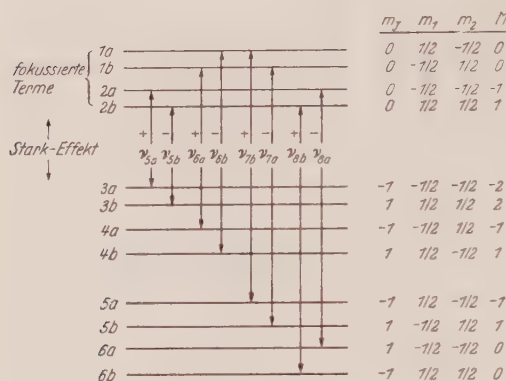


Fig. 5. Schema der Übergänge

Zu beachten ist, daß die Überschneidungspunkte der Terme 1 und 2, 3 und 4 oder 5 und 6 natürlich bei viel kleineren Feldstärken liegen, als es dem Diagramm entspricht — was von der starken Raffung des Ordinatenmaßstabes rechts der Linie $H=0$ herrührt. Überschneidungen der Terme 1 und 2 mit den übrigen hängen — wie durch die Pfeile angedeutet — vom Stark-Effekt ab.

Polt man den Magneten um, so gehen alle a -Terme samt ihrer Korrektur in die entsprechenden b -Terme über und umgekehrt, so daß sich am Termschema nichts ändert.

Es sei nun ein starkes elektrisches Feld angelegt, welches die mittlere Termgruppe mit $m_j = 0$ weit über die anderen Terme hebt. Wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, sind insgesamt acht $\Delta m_j = \pm 1$ -Übergänge möglich, die in vier Gruppen zu je zweien mit $\Delta M = +1$ bzw. $\Delta M = -1$ zerfallen. Dabei ist $M = m_j + m_1 + m_2$. Die Änderung des M -Wertes ist durch $+$ bzw. $-$ an den Übergängen in Fig. 5 gekennzeichnet. Die Linien mit $\Delta M = +1$: ν_{5a} , ν_{6a} , ν_{7b} und ν_{8b} laufen mit wachsendem Magnetfeld zu größeren Frequenzen hin, wogegen die vier Übergänge ν_{5b} , ν_{6b} , ν_{7a} , ν_{8a} mit $M = -1$ das entgegengesetzte Verhalten zeigen und mit wachsendem H bei kleineren Frequenzen erscheinen. Diese Zuordnung kann allerdings erst gemacht werden, wenn man schon weiß,

daß μ_J eine negative Größe ist. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie das Vorzeichen von μ_J in eindeutiger Weise bestimmt werden kann.

Die sich aus der Matrix bzw. der Tabelle 2 ergebenden Ausdrücke für alle acht Linien des $\Delta m_J = \pm 1$ -Spektrums zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3. *Das Spektrum*

$$2a \rightarrow 3a: \nu_{5a} = 3\beta - \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{3c_3}{2} - \mu_J \cdot H + \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H + \\ + \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{5a}(E, H)$$

$$2b \rightarrow 3b: \nu_{5b} = 3\beta - \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{3c_3}{2} + \mu_J \cdot H - \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H - \\ - \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{5b}(E, H)$$

$$1b \rightarrow 4a: \nu_{6a} = 3\beta - \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} + \frac{3c_3}{2} - \mu_J \cdot H + \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H - \\ - \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{6a}(E, H)$$

$$1a \rightarrow 4b: \nu_{6b} = 3\beta - \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} + \frac{3c_3}{2} + \mu_J \cdot H - \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H + \\ + \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{6b}(E, H)$$

$$1a \rightarrow 5a: \nu_{7b} = 3\beta + \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} + \frac{3c_3}{2} - \mu_J \cdot H + \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H + \\ + \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{7b}(E, H)$$

$$1b \rightarrow 5b: \nu_{7a} = 3\beta + \frac{c_1}{2} - \frac{c_2}{2} + \frac{3c_3}{2} + \mu_J \cdot H + \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H - \\ - \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{7a}(E, H)$$

$$2b \rightarrow 6b: \nu_{8b} = 3\beta + \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} - \frac{3c_3}{2} - \mu_J \cdot H - \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H - \\ - \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{8b}(E, H)$$

$$2a \rightarrow 6a: \nu_{8a} = 3\beta + \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} - \frac{3c_3}{2} + \mu_J \cdot H + \mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 H + \\ + \mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 H + (\xi_{\pm 1} - \xi_0) \frac{H^2}{2} + K_{8a}(E, H)$$

statt $\frac{\mu_J}{J}$ ist einfach μ_J geschrieben; $J = 1$

Wiederum sind die Einflüsse der von den nichtdiagonalen Matrixelementen herrührenden Korrekturen zweiter Ordnung mit $K_\nu(E, H)$ abgekürzt. Zieht man diese Korrekturen von den gemessenen Übergangsfrequenzen ab und bildet anschließend die Differenzen der a - und

b -Linien, also die Größen:

$$\Delta_5 = \nu_{5b} - \nu_{5a} - K_{5b}(E, H) + K_{5a}(E, H)$$

$$\Delta_6 = \nu_{6b} - \nu_{6a} - K_{6b}(E, H) + K_{6a}(E, H)$$

$$\Delta_7 = \nu_{7a} - \nu_{7b} - K_{7a}(E, H) + K_{7b}(E, H)$$

$$\Delta_8 = \nu_{8a} - \nu_{8b} - K_{8a}(E, H) + K_{8b}(E, H)$$

so ergeben sich für alle Δ -Werte Ausdrücke, die nur noch das magnetische Moment der Rotation μ_J/J , die Asymmetrie der Abschirmung $\mu_1(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $\mu_2(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ und die magnetische Feldstärke enthalten.

Aus jedem Spektrum können μ_J/J , $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ auf je zwei voneinander unabhängige Arten bestimmt werden.

Es ist:

$$\frac{\mu_J}{J} = \frac{1}{4H} (\Delta_5 + \Delta_8); \quad \frac{\mu_J}{J} = \frac{1}{4H} (\Delta_6 + \Delta_7),$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = \frac{1}{4\mu_1 H} (\Delta_7 - \Delta_5); \quad (\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = \frac{1}{4\mu_1 H} (\Delta_8 - \Delta_6),$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = \frac{1}{4\mu_2 H} (\Delta_6 - \Delta_5); \quad (\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = \frac{1}{4\mu_2 H} (\Delta_8 - \Delta_7).$$

V. Die Messung und ihre Ergebnisse

Die Kombinationen von Feldstärken E und H , bei denen das Spektrum gemessen wurde, zeigt die Fig. 6. Für jede dieser insgesamt acht Feldstärkekombinationen wurde das Spektrum mehrmals aufgen-

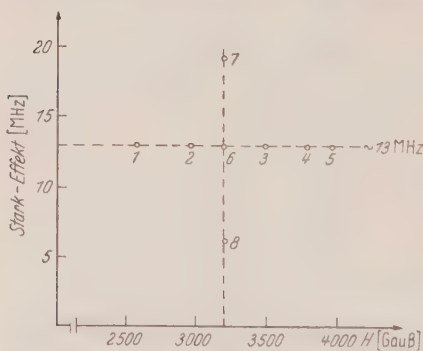


Fig. 6. Diagramm der Meßpunkte

nommen. Die an den Punkten angefügten Zahlen 1 bis 8 kennzeichnen die einzelnen Meßreihen. Um die vier Δ -Werte mit großer Genauigkeit bestimmen zu können, und um einen möglicherweise vorhandenen Gang in der elektrischen Feldstärke zu eliminieren, wurden die a - und b -Linien stets direkt hintereinander gemessen. Fig. 7 zeigt ein Spektrum, aufgenommen bei einem Magnetfeld von 3189 Gauß und einer

elektrischen Feldstärke von 436,24 V/cm — einem Stark-Effekt von 49334,7 kHz entsprechend. Die Breite der einzelnen Spektrallinien ist ungefähr 4 kHz, was der natürlichen Linienbreite entspricht, die sich aus der Flugzeit des Moleküls im C -Feld ergibt.

Bei den Meßreihen 1 bis 6 wurde ein konstanter Stark-Effekt von etwa 13 MHz gewählt und das Magnetfeld zwischen 2500 und 4000 Gauß

variiert. Bei diesem Stark-Effekt ist das Isotop $\text{Tl}^{203}\text{F}^{19}$ mit seinem um $0,8\text{‰}$ kleineren Wert für β deutlich von den Übergängen des $\text{Tl}^{205}\text{F}^{19}$ -Moleküls getrennt. Das gleiche gilt für die Spektren von Molekülen in höheren Schwingungszuständen, deren Stark-Effekt um etwa 4 %

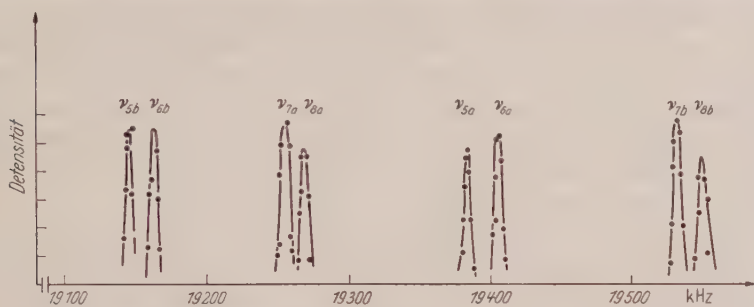


Fig. 7. Gemessenes Spektrum $\text{Tl}^{205}\text{F}^{19}$, $J = 1$, $\Delta m_J = \pm 1$, $H = 3189$ G, $E = 436,24$ V/cm

verschieden ist. Das sich in diesem Feldstärkebereich ergebende Aufspaltungsbild der Linien zeigt die Fig. 8. Jeder Punkt ist ein Mittelwert einer Anzahl von Einzelmessungen des Spektrums, wobei der Stark-Effekt — zum besseren Vergleich der einzelnen Serien untereinander —

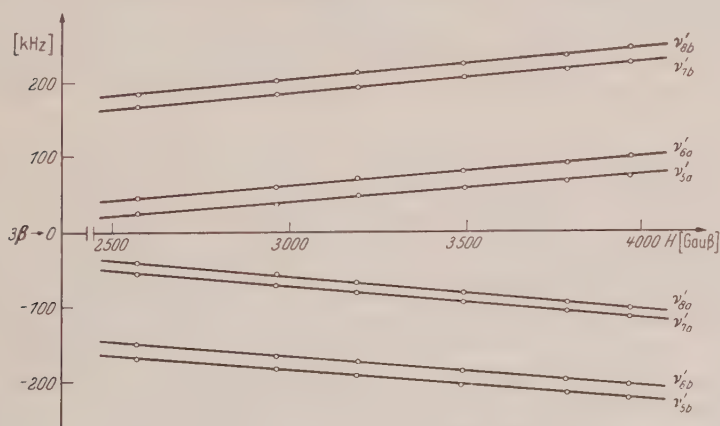


Fig. 8. Die gemessenen Spektren in Abhängigkeit von H

sowie der diamagnetische Beitrag von den Übergangsfrequenzen subtrahiert sind. Die Summe $1/h \cdot (W_{\text{Stark}} + W_{\text{Dia}})$ wurde für jedes erhaltene Spektrum aus den Linien ν_{5a} und ν_{5b} berechnet und von allen Linien des betreffenden Spektrums in gleicher Weise abgezogen.

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} (W_{\text{Stark}} + W_{\text{Dia}}) &= 3\beta + \frac{1}{2} (\xi_{\pm 1} - \xi_0) H^2 \\ &= \frac{1}{2} (\nu_{5a} + \nu_{5b}) + \frac{1}{2} (c_1 + c_2) - \frac{1}{2} (K_{5a}(E, H) + K_{5b}(E, H)). \end{aligned}$$

Durch dieses Verfahren erscheinen die so reduzierten Übergänge ν'_{5b} , ν'_{6b} , ν'_{7a} , ν'_{8a} bei „negativen Frequenzen“. Der Stark-Effekt bewirkt eine Verschiebung des gesamten Aufspaltungsbildes der Fig. 8 längs der Ordinaten zu positiven Frequenzen hin. Dem Ordinatenwert 0 entspricht der Stark-Effekt 3β . Außer dem Stark-Effekt und dem in II quadratischen Ausdruck ist in Fig. 8 noch bei jedem gemessenen Übergang ν die zugehörige Korrektur $K_\nu(E, H)$ für die nichtdiagonalen Matricelemente abgezogen. Diese Korrekturen bleiben bei den Messungen 1 bis 6 zwischen 0 und +5 kHz und sind im Mittel von der Größe 1 bis 2 kHz. Bei der Meßreihe 8 dagegen (s. Tabelle 4) erreichen die Korrekturen Werte bis herab zu -6,6 kHz.

Der von der Theorie geforderte lineare Verlauf der Linien mit veränderlichem Magnetfeld tritt aus Fig. 8 deutlich hervor. Im wesentlichen ist die Aufspaltung der a - und b -Linien durch $2\mu_J H$ gegeben. Die Werte $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ modifizieren dann noch die magnetische Aufspaltung der vier Linienpaare gerade in der Weise, wie es die Theorie verlangt: Die Linien ν_{8a} und ν_{8b} laufen mit wachsendem Magnetfeld stärker auseinander als ν_{5a} und ν_{5b} . Nach den Ausdrücken, welche die Theorie für die Übergänge ergibt, enthält J_8 die beiden σ -Werte und μ_J mit gleichem Vorzeichen, dagegen gehen in J_5 die σ -Werte und μ_J mit entgegengesetzten Vorzeichen ein. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Linienpaare. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß sich sowohl für μ_J wie auch für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ negative Werte ergeben.

Um zu prüfen, ob die magnetische Aufspaltung der Linien abhängig ist vom angelegten, elektrischen Feld, wurde bei den Meßreihen 7 und 8 bei einem festen Magnetfeld von 3189 Gauß der Stark-Effekt variiert. Terme der Gestalt $\gamma E^2 H$ oder $\gamma' E^2 H^2$, die z.B. den Einfluß einer elektrischen Polarisation des Moleküls auf das gemessene magnetische Moment μ_J bzw. die σ und ξ -Größen, beschreiben würden, waren in dem bisher verwandten Hamilton-Operator nicht mit einbezogen*. Zusatzglieder in der Energiematrix von dieser Form hätten nach dem bisherigen Auswertungsverfahren eine Abhängigkeit der magnetischen Größen vom elektrischen Feld zur Folge. Eine solche Abhängigkeit der magnetischen Wechselwirkungskonstanten vom Stark-Effekt wurde nicht beobachtet (vgl. die Tabelle 4 der Meßergebnisse). Das Auftreten eines in E und H linearen Terms der Form $(E \cdot \gamma'' \cdot H)$ konnte experimentell ebenfalls ausgeschlossen werden. Ein solches Glied im Hamilton-Operator würde zu einer Linienverschiebung beim Umpolen von E oder H führen. Bei den Meßreihen 4, 6 und 8 wurde das Magnet-

* Derartige Zusatzglieder im Hamilton-Operator würden sich aus (6) als Störterme 3. Ordnung ergeben.

feld jeweils umgepolt, jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verschiebung der Linienlage festgestellt.

Durch eine Änderung des Stark-Effektes war eine Vorzeichenbestimmung des magnetischen Momentes der Rotation möglich. Variiert man nämlich die elektrische Feldstärke E , so ändern sich die anzu- bringenden, feldabhängigen Korrekturen $K_\nu(E, H)$ für die a - und b - Linien — also für die einander zugeordneten, magnetisch „aufwärts“ bzw. „abwärts“ laufenden Linien — in *verschiedener* Weise. Am stärksten machte sich dies bei den Linien ν_{5a} und ν_{5b} bemerkbar. Die sich bei einem Stark-Effekt von 6359,7 kHz ergebenden Werte für die korrigierten, reduzierten Übergänge ν_{5a} und ν_{5b} ordnen sich nur dann mühelos in das gesamte bei 13 MHz gemessenen Aufspaltungsbild der Fig. 8 ein, wenn man annimmt, daß es die Linie ν_{5b} ist, die sich mit wachsendem Magnetfeld zu kleineren Frequenzen hin verschiebt und ν_{5a} zu größeren, und nicht etwa umgekehrt. Das Analoge gilt für die anderen drei Linienpaare. Hieraus folgt für μ_J/J ein negativer Wert. Alle Δ -Werte werden negativ und auch für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ ergeben sich negative Zahlen.

Der rein quadratische Term $\frac{1}{2}(\xi_{\pm 1} - \xi_0)H^2$, der in alle acht Linien in gleicher Weise positiv eingeht, wurde bei einem Stark-Effekt von 13019 kHz direkt aus der Verschiebung des Schwerpunktes der Linien ν_{5a} und ν_{5b} bei 3189 Gauß gegenüber der beim Felde $H = 0$ zusammenfallenden Linie ν_{5ab} ermittelt.

$$\begin{aligned}\nu_{5ab} &= 3\beta - \frac{1}{2}(c_1 + c_2) - \frac{3}{2}c_3 + K_{5ab}(E, 0) \\ \frac{1}{2}(\nu_{5a} + \nu_{5b}) &= 3\beta - \frac{1}{2}(c_1 + c_2) - \frac{3}{2}c_3 + \frac{1}{2}(\xi_{\pm 1} - \xi_0)H^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2}(K_{5a}(E, H) + K_{5b}(E, H)).\end{aligned}$$

Zwölfmal hintereinander ist ν_{5ab} bei $H = 0$ und sofort danach die beiden aufgespaltenen Linien ν_{5a} und ν_{5b} beim Felde $H = 3189$ Gauß gemessen worden. Hieraus ergibt sich als Mittel für $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ der Wert $4,56(22) \cdot 10^{-7}$ kHz/Gauß^{2*}.

Die Tabelle 4 zeigt eine Aufstellung der bei den verschiedenen Feldstärken E und H erhaltenen Resultate. Der in der vierten Spalte aufgeführte Wert für den Stark-Effekt wurde jeweils aus dem Schwerpunkt der Linien ν_{5a} und ν_{5b} unter Abzug des diamagnetischen Beitrages berechnet. Die mit z überschriebenen Spalten geben die Zahl der unabhängigen μ_J/J bzw. σ -Werte an, aus denen der jeweilige Mittelwert gewonnen wurde. In den Spalten für μ_J/J und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)$ sind hinter den Resultaten immer die einfachen, statistischen Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern angegeben. Der unten in der Tabelle

* Vgl. den Anhang hinsichtlich einer relativistischen Korrektur zu diesem Ergebnis.

Tabelle 4. Die Resultate der Messungen. T_{1908F10}; J = 1; v = 0

Nr.	Zahl der Spek- tren	H _F [Gauß]	E _F [V/cm]	Stark- Effekt: 3β kHz	Gewichte	$\frac{\mu J}{J} \left[\frac{\text{kHz}}{\text{Gauß}} \right]$	Z	$(a_{\pm 1} - a_0)^2$	Z	$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$	Z
1	6	2570	356,76	12937,2	1	-0,040705 (59)	10	-0,002315 (28)	10	-0,000213 (12)	10
2	5	2957	357,12	12971,5	1	-0,040769 (38)	9	-0,002262 (17)	9	-0,000209 (7)	9
3	8	3494	357,60	12999,4	2	-0,040808 (24)	14	-0,002306 (17)	14	-0,000218 (9)	14
4	9	± 3786	357,76	13012,7	2	-0,040766 (20)	18	-0,002292 (14)	18	-0,000201 (7)	18
5	5	3966	357,62	13001,7	2	-0,040879 (24)	10	-0,002294 (20)	10	-0,000206 (8)	10
6	8	± 3189	357,80	13014,5	2	-0,040831 (20)	15	-0,002197 (16)	15	-0,000207 (10)	15
7	10	3189	436,24	19334,9	2	-0,040800 (19)	18	-0,002364 (14)	18	-0,000190 (9)	18
8	5	± 3189	250,00	6359,7	2	-0,040808 (23)	10	-0,002297 (27)	10	-0,000206 (12)	10
9	12	0 und 3189	357,88	13019,0		-0,040804 (30)		-0,002291 (33)		-0,000206 (9)	

$$(\xi_{\pm 1} - \xi_0) = 4,56 (22) \cdot 10^{-7} \frac{\text{kHz}}{\text{Gauß}^2}$$

eingetragene Wert für μ_J/J ist ein gewichtetes Mittel der acht Einzelergebnisse, während die beiden Werte für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)$ ungewichtete Mittelwerte sind. Fig. 9 zeigt alle μ_J/J -Werte noch einmal in Abhängigkeit von H aufgetragen. Die links der gestrichelten Linie eingetragenen Resultate sind die bei einem Stark-Effekt von etwa 13 MHz erhaltenen Werte. Rechts der Linie sind die beiden bei etwa 6 und etwa 19 MHz und festem Magnetfeld von 3189 Gauß gemessenen μ_J/J -Werte eingetragen. Der Bestwert für das magnetische Moment der Rotation mit dreifachem, statistischem Fehler (punktiert) findet sich ganz rechts im Diagramm.

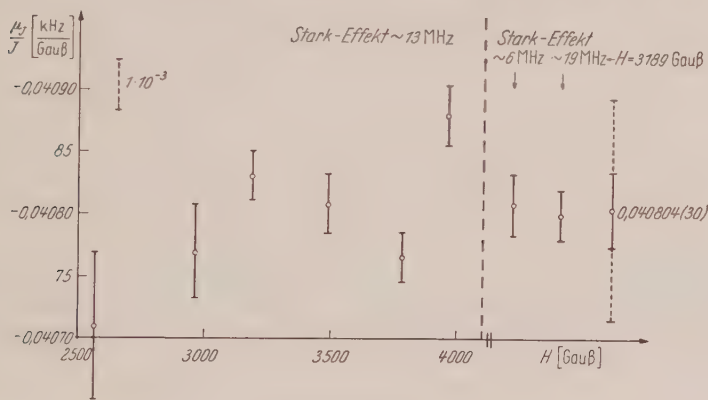


Fig. 9. Die experimentellen Werte für μ_J/J

In den gebräuchlichen Einheiten ergeben sich letztlich für $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ im ersten Rotations- und nullten Schwingungszustand die Werte:

$$\mu_J = -29,153(21) \cdot 10^{-6} \mu_B$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1 = -0,002291(33)$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2 = -0,000206(9)$$

$$(\xi_{\pm 1} - \xi_0) = +3,02(15) \cdot 10^{-30} \text{ erg/Gauß}^2.$$

VI. Diskussion der gemessenen Größen

Im Abschnitt III ist gezeigt worden, wie die sechs magnetischen Wechselwirkungskonstanten c_1 , c_2 , μ_J/J und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$, $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$, $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ miteinander zusammenhängen. Die Gruppe der ersten drei Konstanten enthalten jeweils einen Summanden, der den Beitrag herführend von der Rotation des Kerngerüsts beschreibt, sowie einen zweiten Summanden, der den Einfluß der Elektronen in Rechnung stellt [vgl. die Gln. (2a)', (2b)', (3)']. Die drei Konstanten der zweiten

Gruppe können jeweils in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Anteil zerlegt werden [Gln. (7a)', (7b)', (8)'], wobei diese paramagnetischen Anteile durch Summen von Matrixelementen beschrieben werden, die mit den elektronischen Beiträgen zu den ersten drei Konstanten übereinstimmen. Im folgenden sollen nun alle sechs magnetischen Wechselwirkungskonstanten in ihre beiden Teile zerlegt werden. Es ergeben sich aus dieser Aufteilung numerische Werte für Ausdrücke, die die Geometrie der elektronischen Ladungsverteilung kennzeichnen.

Aus den beiden Gln. (2a)' und (2b)' erhält man nach dem Einsetzen der berechenbaren Kernanteile* sowie der aus den früheren Messungen¹ bekannten Werte $c_1 = 125,83(30)$ kHz und $c_2 = 17,80(15)$ kHz:

$$(L^1, L^1/r_1^3) = Re \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x^1 | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^1 / r_1^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0} = 15,65(4) \cdot 10^{36} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}.$$

$$(L^2, L^2/r_2^3) = Re \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x^2 | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x^2 / r_2^3 | 0 \rangle}{E_n - E_0} = 2,94(1) \cdot 10^{36} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}.$$

Die angegebenen Fehler folgen aus der experimentellen Genauigkeit der Konstanten c_1 und c_2 . Mit diesen beiden Werten kann man nun die Aufteilung der gemessenen Differenzen $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^1$ und $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^2$ in ihre dia- und paramagnetischen Anteile vornehmen.

Aus (7a)' folgt für den Kern 1 (Thallium):

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{1 \text{ dia}} = -0,000138(34)$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{1 \text{ para}} = -0,002153(5)$$

und aus (7b)' für den Kern 2 (Fluor):

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{2 \text{ dia}} = +0,000198(9)$$

$$(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{2 \text{ para}} = -0,000404(2).$$

Die in Klammern hinter diesen Ergebnissen angegebenen Zahlen sind einfache, statistische Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen. Bei $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{\text{para}}$ errechnen sie sich aus den Fehlern für c_1 und c_2 . Die Fehler für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{\text{dia}}$ ergeben sich aus denen für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{\text{para}}$ und denen für die gemessenen Abschirmungsdifferenzen $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)$.

Es ist interessant, die Differenz $(\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})^{\text{dia}} = \frac{5}{2}(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{\text{dia}}$ mit den Absolutwerten der atomaren diamagnetischen Abschirmungsfaktoren zu

* $Z_1 = 81$, $Z_2 = 9$. Für die Abstände werden hier und im folgenden die sich aus der Rotationskonstanten $B_0 = 6667,16 \cdot 10^6$ Hz ergebenden Werte benutzt: $R = 2,0879$ Å, $R_1 = 0,1771$ Å, $R_2 = 1,9108$ Å.

vergleichen. Für Atome gilt

$$\sigma_{\text{Atom}} = \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \varrho d\tau.$$

Diese Ausdrücke können mit atomaren Eigenfunktionen berechnet werden. Eine Tabelle findet man z.B. in ⁴. Hiernach ist $\sigma_F = 0,000464$ und $\sigma_{\text{Tl}} = 0,00982$.

Das starke Gewicht $(1/r^3)$ bedingt, daß hier im wesentlichen nur Elektronen nahe dem Kern berücksichtigt werden. Die Differenz $(\sigma_{\perp} - \sigma)^{\text{dia}}$ ist ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie. Aus den obengenannten Werten für $\frac{2}{5}(\sigma_{\perp} - \sigma)^{\text{dia}}$ erkennt man, daß die relative Asymmetrie — nämlich $(\sigma_{\perp} - \sigma)^{\text{dia}}_{\text{Atom im Molekül}} / \sigma_{\text{Atom}}$ — bei Fluor etwa 107% und bei Thallium etwa 3,5% ausmacht. Die relative Änderung der Abschirmung des Feldes durch die nicht kugelsymmetrisch verteilten Elektronen ist am Orte des Thalliumkernes natürlich erheblich geringer als beim Fluor, da σ_{Tl} wegen der vielen umgebenden, abgeschlossenen Schalen und des starken Gewichtes $\langle 1/r^3 \rangle$ sehr viel größer ist als σ_F , während $(\sigma_{\perp} - \sigma)^{\text{dia}}$ jeweils von gleicher Größenordnung sind. Der Vergleich der Absolutwerte von $(\sigma_{\perp} - \sigma)_{\text{Atom im Molekül}}^{\text{gesamt}}$ und σ_{Atom} zeigt daher, daß σ_{Atom} und $\sigma_{\text{Atom im Molekül}}$ beträchtlich differieren können; dies muß bei paramagnetischen Kernmomentbestimmungen in chemischen Verbindungen beachtet werden.

Aus den diamagnetischen Anteilen folgen weiter die Größen:

$$(Q^1/r_1^3) = \langle 0 | \sum_k \frac{3z_{1k}^2 - r_{1k}^2}{r_{1k}^3} | 0 \rangle = -0,49(12) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1},$$

$$(Q^2/r_2^3) = \langle 0 | \sum_k \frac{3z_{2k}^2 - r_{2k}^2}{r_{2k}^3} | 0 \rangle = +0,703(35) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}.$$

Das positive Vorzeichen bei (Q^2/r_2^3) zeigt an, daß vom Fluorkern aus gesehen die mit $1/r_2^3$ gewichtete Ausdehnung der elektronischen Ladungsverteilung in Richtung der Kernverbindungsline größer ist als senkrecht dazu, wogegen der negative Wert von (Q^1/r_1^3) ausdrückt, daß vom Thalliumkern aus gesehen die Elektronenverteilung — mit $1/r_1^3$ gewichtet — längs der Kernverbindungsline weniger ausgedehnt erscheint als senkrecht dazu.

Die Gl. (3)' erlaubt die Aufteilung des experimentell bestimmten magnetischen Moments μ_J/J in den elektronischen Anteil $(\mu_J/J)^{\text{El}}$ und den Kernanteil $(\mu_J/J)^{\text{Kern}}$, sowie die Bestimmung des Wertes für (L, L) . Das Ergebnis lautet:

$$(\mu_J/J)^{\text{El}} = -285,40(2) \cdot 10^{-6} \mu_B,$$

$$(\mu_J/J)^{\text{Kern}} = +256,25(1) \cdot 10^{-6} \mu_B,$$

$$(L, L) = \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_x | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_x | 0 \rangle}{E_n - E_0} = 1,6156(2) \cdot 10^{12} \text{ erg}^{-1}.$$

Die in Klammern hinter den Werten angegebenen Fehler ergeben sich aus dem statistischen Fehler von μ_J/J . Der Ausdruck $2\hbar^2(L, L)$ stellt das Trägheitsmoment der Elektronenverteilung bezogen auf den Molekülschwerpunkt dar.

Analog zur Abschirmung kann auch die Suszeptibilität in einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Anteil entsprechend Gl. (8)' aufgespalten werden. Wählt man als Koordinatenursprung den Schwerpunkt des Moleküls, so läßt sich der paramagnetische Anteil unmittelbar aus dem elektronischen Anteil des magnetischen Momentes berechnen. Man erhält dann

$$(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})^{\text{dia}} = -27,03(7) \cdot 10^{-29} \text{ erg/Gauß}^2$$

$$(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})^{\text{para}} = +27,78(7) \cdot 10^{-29} \text{ erg/Gauß}^2.$$

Leider lassen sich diese Differenzen hier nicht mit den Absolutwerten von ξ_{\perp} und ξ vergleichen, da diese noch nicht gemessen worden sind. Die Bestimmung der Suszeptibilität des TlF ist beabsichtigt. Bekannt ist lediglich die Suszeptibilität des TlCl im festen Zustand bei 20° C. Man fand (pro Molekül) $\xi = -7,6 \cdot 10^{-29} \text{ erg/Gauß}^2$. Die Differenz $(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ beträgt 10% dieses Wertes.

Mit dem experimentellen Wert für $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ und dem Wert für (L, L) errechnet sich aus der Gl. (8)' für das Quadrupolmoment der Elektronenverteilung bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls der Betrag:

$$\langle Q \rangle = \langle 0 | \sum_k 3z_k^2 - r_k^2 | 0 \rangle = 76,75(11) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

wobei sich der Fehler aus der Genauigkeit von $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ ergibt. Dieses Ergebnis läßt sich noch umformen, wenn man die Elektronen des Moleküls in drei Gruppen einteilt und so die Summe über k in drei Teilsummen aufgliedert. Die erste Gruppe von Elektronen — N_1 an der Zahl — sei eindeutig dem Kern 1 zugeordnet, während eine zweite Gruppe von N_2 Elektronen dem Kern 2 angehören soll. Die dritte Gruppe umfasse alle die Elektronen, die keinem Kern alleine in eindeutiger Weise zugewiesen werden können. Diese Elektronen gehören beiden Kernen gemeinsam an und stellen die Valenz- oder Bindungselektronen dar. Macht man nun die Annahme, daß die ersten beiden Gruppen von Elektronen — als Elektronen der Atomrümpfe — eine kugelsymmetrische Verteilung um den betreffenden Kern als Zentrum besitzen, so läßt sich deren Anteil zum Quadrupolmoment $\langle Q \rangle$ leicht ausrechnen:

$$\langle Q \rangle = 2R_1^2 N_1 + 2R_2^2 N_2 + \langle 0 | \sum'_k 3z_k^2 - r_k^2 | 0 \rangle,$$

wobei die letzte Summe \sum'_k nur noch über die Valenzelektronen zu erstrecken ist. Dieses dritte Glied in der Gleichung stellt das Quadrupolmoment $(Q)_{VE}$ der Valenzelektronen bezogen auf den Schwerpunkt dar. Das TlF -Molekül ist chemisch den Alkalihalogeniden sehr verwandt. Es erscheint daher gerechtfertigt, in einer ersten Approximation anzunehmen, daß das Molekül durch eine reine Ionenbindung — ohne kovalente Beimischung — zusammen gehalten wird. Von den drei Außenelektronen des Thalliums: $6s^2p$ würde das äußerste p -Elektron bei der Bildung eines Ionenmoleküls zum Fluoratom hinüberwechseln. Nimmt man weiter eine kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen um die betreffenden Kerne an, so wäre in der letzten Gleichung oben $N_1 = 80$ und $N_2 = 10$ einzusetzen. Die 90 Elektronen des Moleküls sind dann nicht in drei, sondern in nur zwei Gruppen eingeteilt, und es müßte sich für $(Q)_{VE}$ der Wert Null ergeben. Man erhält jedoch:

$$(Q)_{VE} = \langle 0 | \sum'_k 3z_k^2 - r_k^2 | 0 \rangle = -1,29 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Ionenapproximation in der beschriebenen Form nicht ganz richtig sein kann. Läßt man die Annahme der reinen Ionenbindung fallen und nimmt an, daß sich auch die beiden $6s$ -Elektronen des Thalliums an der Bindung beteiligen, und setzt folglich in der obigen Gleichung $N_1 = 78$ und $N_2 = 10$ ein, so ergibt sich der Wert:

$$(Q)'_{VE} = -1,16 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

also nach wie vor ein negatives Quadrupolmoment. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die beiden Werte $(Q)_{VE}$ und $(Q)'_{VE}$ unter der Annahme einer streng kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Rumpfelektronen um die betreffenden Kerne berechnet wurden. Mit dieser Annahme ergibt sich also ein negativer Wert für das Quadrupolmoment der Valenzelektronenverteilung bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls. Dieses negative Vorzeichen zeigt an, daß die äußeren Elektronen des Moleküls eine Verteilung besitzen, die mit einem in Richtung der Kernverbindungsline *abgeplatteten* Diskus verglichen werden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Resultat für $(\sigma_{\pm 1} - \sigma_0)^{\text{dia}}$, das für den in der Nähe des Schwerpunktes gelegenen Thalliumkern ohne zusätzliche Annahmen erhalten wurde.

Mit dem beschriebenen Modell läßt sich in analoger Weise der Ausdruck (L, L) in drei Teile aufgliedern:

$$(L, L) = \frac{m}{2\hbar^2} R_1^2 N_1 + \frac{m}{2\hbar^2} R_2^2 N_2 + (L, L)_{VE}.$$

Mit den Werten $N_1 = 78$ und $N_2 = 10$ erhält man hieraus $(L, L)_{VE} = 2,2_9 \cdot 10^{10} \text{ erg}^{-1}$.

Anhang

Strenggenommen sieht das mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} in die Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} hineinfliegende Molekül die Feldstärken

$$\mathbf{E}' = \frac{\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}]}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \approx \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}]$$

und

$$\mathbf{H}' = \frac{\mathbf{H} - \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{E}]}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \approx \mathbf{H} - \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{E}].$$

Die wirksame elektrische Feldstärke $|\mathbf{E}'|$, die beim Stark-Effekt einzusetzen wäre, ergibt sich demnach in cgs-Einheiten zu:

$$E' = E \sqrt{1 + \left(\frac{v}{c}\right)^2 \frac{H^2}{E^2}} \approx E \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \frac{H^2}{E^2}\right) \quad \text{mit} \quad \frac{v}{c} \approx 10^{-6}.$$

Nach dieser Relation muß der quadratische Stark-Effekt noch durch ein Zusatzglied, das proportional H^2 ist, korrigiert werden. Dieser Beitrag ist von der diamagnetischen Wechselwirkung nicht trennbar und wurde bei der Berechnung von $(\xi_{\pm 1} - \xi_0)$ mit berücksichtigt. Nach der Rechnung trägt dieser Effekt 4,5% zur quadratischen Verschiebung bei. Da er v -abhängig ist, kann er auch experimentell durch Variation der Molekularstrahlgeschwindigkeit geprüft werden. Entsprechende Messungen werden zur Zeit durchgeführt. Die Änderung von H ist bei den verwendeten elektrischen Feldstärken vernachlässigbar.

Herrn Professor Dr. W. PAUL, Herrn Dr. J. LA TOURRETTE und Herrn Dr. CH. SCHLIER sind wir für Ratschläge und anregende Diskussionen zu herzlichem Dank verpflichtet. Für wertvolle Hilfe in technischen Fragen danken wir Herrn Mechanikermeister FINKEN.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

**Die Bestimmung der Spin-Polarisation
aus Transparenz-Änderungen
beim Optischen Pumpen mit der Natrium- D_1 -Linie**

Von
H. BOERSCH, W. RAITH und M. REHMET

Mit 4 Figuren im Text
(Eingegangen am 6. März 1961)

A Dehmelt type experiment is performed in which sodium vapor and argon as a buffer are employed. The pumping radiation consists of the circularly polarized D_1 line. Since the strongly absorbing magnetic sublevels are depopulated, the vapor becomes more transparent to the pumping radiation with growing polarization. The transparency of the vapor is measured with and without optical pumping as a function of the sodium vapor density. The degree of polarization is determined in simulating the increase in transparency due to polarization by decreasing the sodium vapor density of the unpumped sample. This method requires the knowledge of the exact sodium vapor density in the temperature range of interest (100 to 200°C). The determination of the degree of polarization is based on the assumption, that the atomic absorption cross section Q , which depends on the degree of polarization P and the frequency of light ν , can be written in the form $Q(P, \nu) = A(P) \cdot B(\nu)$, where $A(P)$ is a linear function of P , while $B(\nu)$ must not be changed by optical pumping. As will be shown in a following paper, the degree of polarization determined under this assumptions, describes in good approximation the polarization of the sodium valence electrons.

1. Einleitung

Natrium-Dampf und Argon als Puffergas befinden sich in einem schwachen Magnetfeld und werden mit zirkular polarisiertem Licht der D_1 -Linie parallel zum magnetischen Feld bestrahlt ($\sigma_{(-)}$ -Einstrahlung).

Vor der Bestrahlung sind die Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten der acht Hfs-Zeeman-Terme des Natrium-Grundzustandes $3S_{1/2}$ bei hinreichender thermischer Energie der Atome praktisch gleich. Der Spin-Polarisationsgrad P , definiert durch

$$P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos (\mathfrak{S}_i, \mathfrak{B}). \tag{1}$$

ist also ohne Bestrahlung gleich Null. (\mathfrak{S}_i = Spin des i -ten Atoms [je nach Betrachtungsweise geltend für Kernspin \vec{I} , Elektronenspin \vec{S} oder Gesamtspin \vec{F}], \mathfrak{B} = Magnetische Induktion, n = Gesamtzahl der Na-Atome.)

Die $\sigma_{D_1}^+$ -Einstrahlung wird von den anfangs mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzten acht Grundtermen verschieden stark absorbiert. Zum Beispiel absorbiert der Term mit der Gesamtspin-Quantenzahl

$F=2$ und der magnetischen Quantenzahl $M_F = +2$ überhaupt nicht, weil mit der Absorption eines σ^+ -Photons die Quantenzahl-Änderung $\Delta M_F = +1$ verbunden ist und im kombinierenden $3P_{\frac{1}{2}}$ -Zustand kein Term mit $M_F > +2$ existiert. Während der Verweilzeit im angeregten Zustand werden durch Stöße mit den Argon-Atomen Übergänge zwischen den $3P$ -Zeeman-Termen induziert, die bei hinreichend hohem Puffergas-Druck zu einer völligen Gleichverteilung über diese Terme führen. Bei der spontanen Reemission werden infolgedessen alle Terme des Grundzustandes mit gleicher Wahrscheinlichkeit wiederbesetzt. — Die unterschiedlichen Anregungs-Wahrscheinlichkeiten haben jedoch zur Folge, daß durch die Wirkung der Einstrahlung die Grundterme mit kleiner Anregungs-Wahrscheinlichkeit stärker besetzt werden als die anderen: Das „Optische Pumpen“¹ verändert also die Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten der Grundterme, der Polarisationsgrad [Gl. (1)] wird verschieden von Null*.

Wenn die Einstrahlung genügend lange ungestört auf die Na-Atome einwirkt, werden sich alle Atome im Grundterm $F=2$, $M_F = +2$ befinden: der Polarisationsgrad wird Eins. Im realen Fall stellt sich jedoch ein Gleichgewicht ein zwischen der polarisierenden Wirkung des Optischen Pumpens und den Depolarisations-Effekten**, so daß der resultierende Polarisationsgrad $P < 1$ ist.

Die Aufgabe bestand darin, diesen Polarisationsgrad experimentell zu bestimmen. Weil sich die polarisierten Na-Atome in Termen mit geringerer Absorptions-Wahrscheinlichkeit (im Vergleich zum Mittelwert für $P=0$) befinden, wird die Transparenz des Na-Dampfes erhöht. Die Transparenz müßte also einen Rückschluß auf den jeweiligen Polarisationsgrad gestatten.

* Wenn beide D -Linien eingestrahlt werden, ist die Pumpwirkung geringer, weil die Absorptions-Wahrscheinlichkeiten der Grundterme für D_1 und D_2 gegenläufig sind. Die D_2 -Linie pumpt deshalb in die andere Richtung. Bei gleicher Intensität beider Linien tritt völlige Kompensation ein.

** Depolarisierend wirkt vor allem der Spin-Austausch mit paramagnetischen Atomen, die in der Glaswand des Gefäßes enthalten sind und auch als Restgas vorhanden sein können. Um die mittlere Zeit zwischen zwei Depolarisationen — die Relaxationszeit — groß zu halten, müssen die Wandstöße weitgehend unterdrückt werden. Dazu dient das diamagnetische Puffergas, welches beim Stoß mit Na-Atomen im Grundzustand (anders als beim Stoß mit angeregten Na-Atomen!) kaum depolarisierende Zeeman-Übergänge induziert. — Ein weiterer Depolarisationseffekt ist die Selbstabsorption des bei der Reemission ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes; bei Einstrahlung der D_1 -Linie wird mit zunehmendem Polarisationsgrad die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und damit diese depolarisierende Wirkung geringer. Die Einstrahlung der D_2 -Linie ist in dieser Hinsicht weniger günstig, weil dafür die Anregungswahrscheinlichkeit des bevorzugt angereicherten Terms $F=2$, $M_F = -2$ nicht gleich Null ist.

¹ KASTLER, A.: J. Phys. Radium **11**, 255 (1950). — J. Opt. Soc. Amer. **47**, 460 (1957).

Jedoch ist der numerische Zusammenhang zwischen Transparenz und Polarisation nur mit großem experimentellem und rechnerischem Aufwand zu erfassen, weil in die Transparenz-Funktion auch die spektrale Verteilung von Emissions- und Absorptionslinie eingehen und der Polarisationsgrad mit zunehmender Eindringtiefe wegen der abnehmenden Intensität der pumpenden Einstrahlung kleiner wird. Aus diesem Grunde wurde die durch Optisches Pumpen bewirkte Transparenz-Änderung bisher nur als qualitativer Nachweis für das Auftreten einer Polarisation benutzt (transmission monitoring technique). Wie DEHMELT in seinen grundlegenden Arbeiten^{2,3} gezeigt hat, ist dieses Transparenz-Signal schon für zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten des Optischen Pumpens⁴ hinreichend.

Im folgenden wird ein einfaches Verfahren angegeben, das die Bestimmung des Polarisationsgrades aus dem Vergleich von Transparenz-Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht und zusätzlich nur die Kenntnis der Na-Atomdichte als Funktion der Temperatur im benutzten Intervall erfordert. Dagegen braucht die Transparenz selbst als Funktion der Polarisation nicht im einzelnen bekannt zu sein.

Der Polarisationsgrad wurde auch schon auf andere Weise aus der Lichtpolarisation der Fluoreszenz-Strahlung bestimmt⁵. Dieses Fluoreszenz-Verfahren versagt jedoch

1. bei hohem Puffergas-Druck, weil die Fluoreszenz nach gleichverteilenden Übergängen im $3P$ -Zustand keine Information mehr über die Besetzung der Ausgangs-Grundterme enthält⁶,

2. bei der Einstrahlung allein der D_1 -Linie, weil die polarisierten Atome in dem Term $F=2$, $M_F=+2$ nicht zur Fluoreszenz angeregt werden.

Dagegen ermöglicht das Transparenz-Verfahren auch eine Bestimmung des Polarisationsgrades unter diesen Bedingungen.

2. Theoretische Grundlagen

Durch Optisches Pumpen mit $\sigma_{D_1}^+$ -Einstrahlung wird der atomare Absorptionsquerschnitt Q verkleinert, weil der bevorzugt angereicherte Term $(2, +2)$ nicht zur Absorption beiträgt. Mit der Erzeugung des Polarisationsgrades P ist also eine Erhöhung der Transparenz T verbunden. Die Transparenz ist außerdem abhängig von der Temperatur ϑ , weil mit der Temperatur die Natrium-Atomdichte $N(\vartheta)$ entsprechend

² DEHMELT, H. G.: Phys. Rev. **105**, 1487 (1957).

³ DEHMELT, H. G.: Phys. Rev. **103**, 1125 (1956); **105**, 1924 (1957); **109**, 381 (1958).

⁴ Einführender Bericht: BLOOM, A. L.: Sci. Amer. **203**, 72 (1960).

⁵ HAWKINS, W. B.: Phys. Rev. **98**, 478 (1955).

⁶ BENDER, P. L.: Thesis, Department of Physics, Princeton 1956.

dem Sättigungs-Dampfdruck verändert wird. Es gilt allgemein:

$$T(P, \vartheta) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) \cdot e^{-Q(P, \nu) N(\vartheta) L} d\nu}{\int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu} \quad (2)$$

ν = Frequenz, $\varepsilon(\nu)$ = spektrale Verteilung der Einstrahlung (Zahl der Photonen pro Zeit- und Flächeneinheit und Frequenz-Intervall), L = Weglänge im Absorptionsgefäß.

In Gl. (2) ist die Temperatur-Abhängigkeit von $Q(\vartheta)$ durch Doppler-Effekt schon vernachlässigt worden, da die Doppler-Linienbreite proportional zur Wurzel aus der absoluten Temperatur ist und ihre Änderung im hier betrachteten Intervall (100 bis 200° C) nur geringen Einfluß hat.

Probeweise kann für $Q(P, \nu)$ ein Produktansatz gemacht

$$Q(P, \nu) = A(P) \cdot B(\nu) \quad (3)$$

und für den Faktor $A(P)$ ein linearer Zusammenhang mit P angenommen werden:

$$\left. \begin{array}{l} A(P=0) = 1 \\ A(P=1) = 0 \end{array} \right\} A(P) = 1 - P. \quad (4)$$

Für konstante Einstrahlung $\varepsilon(\nu)$ und Weglänge L wird damit die Transparenz zu einer Funktion

$$T(P, \vartheta) = T[(1 - P) \cdot N(\vartheta)].$$

Die beiden Faktoren des Argumentes können experimentell leicht unabhängig voneinander variiert werden: Die gleiche Transparenz, die bei der Atomdichte $N(\vartheta)$ durch Optisches Pumpen entsteht, kann demnach auch ohne Optisches Pumpen ($P=0$) bei der kleineren Atomdichte $N(\vartheta')$ erhalten werden:

$$T[(1 - P) \cdot N(\vartheta)] = T[(1 - 0) \cdot N(\vartheta')], \quad \vartheta' < \vartheta. \quad (5)$$

Aus dem Gleichsetzen der Argumente in Gl. (5) ergibt sich der Polarisationsgrad zu

$$P = \frac{N(\vartheta) - N(\vartheta')}{N(\vartheta)}. \quad (6)$$

Hierbei ist $N(\vartheta)$ die Atomdichte, bei der die Polarisation P erzeugt wurde, und $N(\vartheta')$ diejenige Atomdichte, welche ohne Optisches Pumpen die gleiche Transparenz bewirkt.

Bei der Herleitung von Gl. (6) wurden mehrere Annahmen gemacht, deren Zulässigkeit noch geprüft werden muß:

1. Ansatz der linearen Beziehung $A(P) = 1 - P$ nach Gl. (4),
2. Abspaltung der Frequenzfunktion $B(\nu)$ nach Gl. (3),
3. Annahme eines konstanten Polarisationsgrades im ganzen ausgeleuchteten Volumen des Absorptionsgefäßes [Gl. (2)].

Die Annahmen 1. und 2. werden in einer folgenden Arbeit⁷ diskutiert. Es wird gezeigt werden, daß die Beziehung $A(P) = 1 - P$ für den Polarisationsgrad der Natrium-Valenzelektronen eine sehr gute Näherung darstellt und die Abspaltung der Frequenzfunktion $B(\nu)$ ebenfalls unkritisch ist.

Die Annahme 3. bedeutet keine Vernachlässigung: Längs der optischen Achse x im Absorptionsgefäß ($0 \leq x \leq L$) wird die Intensität der Einstrahlung durch Absorption vermindert, daraus resultiert eine Abnahme des Polarisationsgrades $P(x)$ mit wachsendem x . Zur Berücksichtigung der x -Abhängigkeit von P muß im Exponenten der Transparenzfunktion [Gl. (2)] die Substitution

$$(1 - P) \cdot L \rightarrow \int_0^L [1 - P(x)] dx = \left[1 - \frac{1}{L} \int_0^L P(x) dx \right] \cdot L$$

vorgenommen werden. Dabei zeigt sich, daß der zur Berechnung angesetzte Polarisationsgrad P dem Mittelwert über das ausgeleuchtete Volumen entspricht*.

3. Versuchsdurchführung

Das Absorptionsgefäß innerhalb des Ofens (Fig. 1) bestand aus einer abgeschmolzenen Glaskugel von 8 cm Durchmesser, in der sich ein

Tropfen mehrmals destilliertes Natrium und spektralreines Argon (Einfülldruck 6 Torr) befanden. Die Lichtquelle war eine Na-Spektrallampe der Fa. Osram. Das Licht der D_1 -Linie wurde annä-

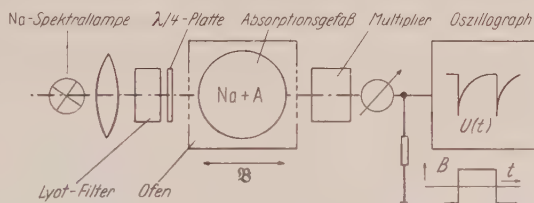


Fig. 1. Versuchsanordnung

hernd parallel in das Absorptionsgefäß eingestrahlt und der durchgelassene Teil der Lichtintensität mit einem Photo-Multiplier gemessen. Die Löschung der D_2 -Linie erfolgte durch ein Polarisations-Interferenz-Filter⁸

* Im Experiment wird auch eine Verminderung von P in radialer Richtung auftreten, weil entweder unpolarisierte Atome aus nicht ausgeleuchteten Bereichen zur Mitte diffundieren oder bei voller Ausleuchtung der Relaxationseinfluß in Wandnähe besonders groß ist. Diese Abhängigkeit des Polarisationsgrades ist aber prinzipiell meßtechnisch erfaßbar, weil zur Transparenzmessung die ausgeleuchtete Fläche mit einer Blende abgetastet werden kann.

⁷ RAITH, W.: Z. Physik **163** (im Druck).

⁸ WOOD, R. W.: Phil. Mag. **27**, 524 (1914). — GAVIOLA, E., u. P. PRINGSHEIM: Z. Physik **78**, 211 (1932).

in Weitwinkel-Ausführung nach LYOT⁹ von der Fa. B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, mit einer Halbwertsbreite des Durchlässigkeitsbereiches von 6 Å.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes B parallel zur optischen Achse und zur Kompensation des Erdfeldes dienten drei orthogonale Helmholtz-Spulenpaare (Durchmesser 50 bis 60 cm).

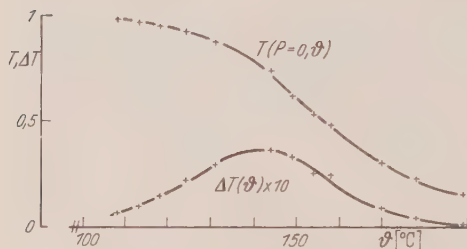


Fig. 2. Transparenz und Transparenz-Änderung als Funktion der Temperatur

Der Anodenstrom I des Multipliers war ein Maß für die Intensität des nichtabsorbierten Lichtes. Er wurde normiert auf den Anodenstrom bei kaltem Absorptionsgefäß. Zur Messung der Transparenz ohne Optisches Pumpen wurde der Pump-

prozeß durch ein transversales Magnetfeld verhindert. Die Meßkurve

$$T(P=0, \vartheta) = \frac{I(P=0, \vartheta)}{I(\text{kalt})}$$

ist in Fig. 2 dargestellt.

Die Transparenz bei Optischem Pumpen ergibt sich aus

$$T(P, \vartheta) = T(P=0, \vartheta) + \Delta T,$$

hierbei ist ΔT die polarisationsbedingte Transparenz-Erhöhung im stationären Zustand (Zeit $t \rightarrow \infty$); sie konnte nach zwei Methoden gemessen werden:

a) *Gleichfeld-Methode*. Durch Ausschalten des transversalen Magnetfeldes (etwa 2 Gß) wurde bei konstantem, zur optischen Achse parallelen Feld von 0,2 Gß der Pumpprozeß eingeleitet. Die Größe ΔT ergab sich aus der gemessenen Strom-Erhöhung ΔI im stationären Zustand

$$\Delta T = T(P) - T(P=0) = \frac{\Delta I}{I(\text{kalt})}.$$

b) *Wechselfeld-Methode*. Das magnetische Feld parallel zur optischen Achse wurde wie bei DEHMELT² periodisch umgepolt. Bei der Umpolung tritt eine sprunghafte Verkleinerung der Transparenz um ΔT_{Sprung} auf, die sich aus der oszillographisch gemessenen Strömänderung ΔI_{Sprung} ergibt.

⁹ LYOT, B.: C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1593 (1933). — Ann. d'Astrophys. **7**, 31 (1944). — FRANÇON, M.: Handbuch der Physik (S. FLÜGGE), Bd. XXIV, S. 449. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

$$|\Delta T_{\text{Sprung}}| = T(+P_i) - T(-P_i) = \frac{\Delta I_{\text{Sprung}}}{I(\text{kalt})}$$

$$= k[T(+P) - T(-P)] \simeq k \cdot 2\Delta T \quad \text{für } \Delta T \ll 1.$$

Die Spins werden adiabatisch mit dem Feld umgekehrt, so daß für den Zeitpunkt kleinster Transparenz die negative Polarisation wirksam ist. Der Faktor $k < 1$ tritt hinzu, weil bei der Feldumkehr zur Zeit t der tatsächlich vorhandene Polarisationsgrad P_i kleiner ist als der stationäre, wenn die Abklingzeit des Signals (decay time) nicht hinreichend klein ist gegenüber der Zeit zwischen zwei Signalen. — Der Faktor k muß durch Vergleich mit Gleichfeldmessungen bestimmt werden, dadurch wird auch der Einfluß erfaßt, den eine begrenzte Bandbreite der Meßanordnung auf das Signal ausübt. Der Vorteil der Wechselfeld- gegenüber der Gleichfeldmethode besteht darin, daß kleine Intensitätsschwankungen der Lichtquelle die Messungen weniger beeinträchtigen.

Aus einer Wechselfeld-Meßreihe (Rechteckfrequenz 10 Hz, $k \simeq 0,5$) ergaben sich die in Fig. 2 eingetragenen Werte für ΔT ; der durch die Näherung $|\Delta T_{\text{Sprung}}| \simeq k \cdot 2\Delta T$ bedingte Fehler ist hierbei zu vernachlässigen.

4. Auswertung

Die zur Bestimmung von P nach Gln. (5) und (6) erforderliche Temperatur ϑ' wurde graphisch aus den geglätteten Meßkurven (Fig. 2) entnommen. Ein Beispiel ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Für die weitere Auswertung wird die Funktion $N(\vartheta)$ im Meßbereich von 100 bis 200° C benötigt, die sich aus dem Sättigungs-Dampfdruck des Natriums für diese Temperaturen ergibt. Aber weder in der älteren, von KELLEY¹⁰ zusammengestellten Literatur noch in neueren Publikationen¹¹ ist ein Hinweis zu finden auf direkte Dampfdruck-Messungen unterhalb von 180° C. Alle Autoren gehen aus von der integrierten Clausius-Clapeyron-schen Gleichung, deren Konstanten durch Messungen bei höheren Temperaturen festgestellt werden. Die Extrapolation der verschiedenen

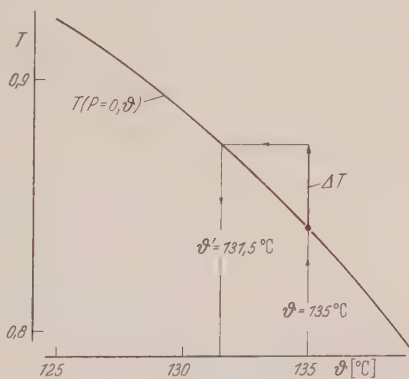


Fig. 3. Beispiel zur graphischen Bestimmung von ϑ'

¹⁰ KELLEY, K. K.: Bureau of Mines, Bull. 383, Washington 1935.

¹¹ MAKANZI, M. M., C. H. MUENDEL and W. A. SELKE: J. Phys. Chem. **59**, 40 (1955). — DUSHMAN, S.: Scientific Foundations of Vacuum Technique. New York: John Wiley & Sons, Inc., Third Printing 1955.

angegebenen Formeln führt in dem hier interessierenden Temperaturbereich zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen. Um überhaupt eine Auswertung durchführen zu können, wurden hier trotz aller Vorbehalte zwei Dampfdruck-Formeln ausgewählt und parallel verwendet:

1. die Formel nach LANDOLT-BÖRNSTEIN¹²

$$\lg p = 11,744 - \frac{5575}{T} - 1,274 \cdot \lg T,$$

p = Dampfdruck in Torr, T = Temperatur in °K.

2. die Formel von LADENBURG und MINKOWSKI¹³

$$\lg p = 11,333 - \frac{5689}{T} - 1,178 \cdot \lg T.$$

Die letzteren Autoren haben zur Dampfdruck-Bestimmung die Magneto-rotation zwischen 236 und 422° C gemessen.

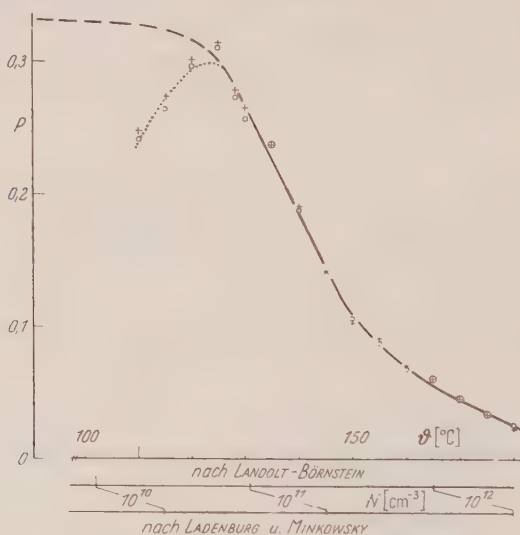


Fig. 4. Polarisationsgrad als Funktion der Temperatur

Im Bereich von 100 bis 200° C sind die nach LANDOLT-BÖRNSTEIN berechneten Atomdichten zwei- bis dreimal größer als die nach LADENBURG und MINKOWSKI (vgl. Fig. 4).

Der gemäß Gl. (6) gewonnene Polarisationsgrad P ist in Fig. 4 als Funktion der Temperatur θ dargestellt. Die im Diagramm eingetragenen Zeichen geben ein Bild von der Genauigkeit des graphischen Bestimmungs-Verfahrens. Die beiden Dampfdruck-Formeln führen trotz ihrer

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, Teil 2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.

¹³ LADENBURG, R., u. R. MINKOWSKI: Z. Physik **6**, 153 (1921).

Verschiedenheit zu praktisch gleichen Ergebnissen (Zeichen + und ○). Mit abnehmender Temperatur steigt der Polarisationsgrad stark an. Für noch tiefere Temperaturen zeigt die Auswertungskurve jedoch wieder eine Abnahme des Polarisationsgrades (punktierte Kurve), während nach den folgenden Überlegungen der Polarisationsgrad im Anfangsbereich konstant und gleich einem versuchsbedingten Maximalwert P_{\max} sein muß:

Der im stationären Zustand vorliegende Polarisationsgrad P resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen der „pumpenden“ Absorption von $\sigma_{D_1}^+$ -Photonen und den Relaxationseffekten. Wird die Relaxation näherungsweise als temperaturunabhängig angenommen, so muß der Polarisationsgrad dann unabhängig von N bzw. θ werden, wenn die Zahl Z_{abs} der pro Atom und Zeiteinheit absorbierten Photonen nicht mehr von $N(\theta)$ abhängig ist. Die Zahl Z_{abs} ergibt sich aus dem absorbierten Teil der Einstrahlung, dividiert durch die Zahl der Atome pro Einheit der ausgeleuchteten Fläche:

$$Z_{\text{abs}} = \frac{1}{NL} [1 - T] \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{1}{NL} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) [1 - e^{-QNL}] d\nu. \quad (7)$$

Mit der Näherung

$$1 - e^{-QNL} \approx QNL \quad \text{für } N \lesssim N_{\text{grenz}} \quad (8)$$

folgt aus Gl. (7) der Grenzwert von Z_{abs}

$$Z_{\text{abs}} \Big|_{N \lesssim N_{\text{grenz}}} \simeq \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) Q(\nu) d\nu > Z_{\text{abs}} \Big|_{N > N_{\text{grenz}}} \quad (9)$$

unabhängig von $N(\theta)$.

Zur Abschätzung, bis zu welchem oberen Wert $N = N_{\text{grenz}}$ die Konstanz von P noch erwartet werden kann, muß untersucht werden, wie weit der durch die Näherung (8) bedingte Fehler zu vernachlässigen ist.

Der Absorptionsquerschnitt wird am größten ($Q = \hat{Q}$) für die Resonanzfrequenz ($\nu = \nu_0$) und unpolarisierte Atome ($P = 0$). Dieser Maximalwert kann aus der Dispersionstheorie¹⁴ hergeleitet werden für den Fall, daß alle auftretenden $\sigma_{D_1}^+$ -Anregungen annähernd zu einer einzigen Absorptionslinie gehören und die Linienbreite wie im vorliegenden Versuch vorwiegend durch den Doppler-Effekt bestimmt wird:

$$\hat{Q} = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_0^{\infty} Q(P=0, \nu) d\nu \quad (10)$$

$$\int_0^{\infty} Q(P=0, \nu) d\nu = 4,40 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Hz},$$

(vgl. FRANZEN und EMSLIE¹⁵).

$$\text{Mit } \Delta\nu_D(100^\circ \text{ C}) = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Hz} \quad \text{folgt} \quad \hat{Q} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2,$$

Wird für den Maximalwert $Q = \hat{Q}$ nach Näherung (8) ein Fehler von 10% zugelassen, dann ergibt sich der Grenzwert von N nach

$$QNL \simeq 0,2 \quad \text{oder} \quad N_{\text{grenz}} \cdot L \simeq 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}.$$

¹⁴ MITCHELL, A. C. G., and M. W. ZEMANSKY: Resonance Radiation and Exited Atoms. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1934.

¹⁵ FRANZEN, W., and A. G. EMSLIE: Phys. Rev. **108**, 1453 (1957).

Für den hier durchgeführten Versuch war $L = 8$ cm. Die Abschätzung liefert demnach:

$$P \simeq P_{\max} = \text{konst} \quad \text{für} \quad N \lesssim 10^{10} \text{ cm}^{-3}. \quad (11)$$

Der vermutete Verlauf $P(\vartheta)$ ist in Fig. 5 durch die unterbrochene Linie dargestellt. Danach liegt P_{\max} für den hier durchgeführten Versuch zwischen 0,3 und 0,35.

Die Abweichung der Auswertungskurve vom erwarteten Verlauf kann zum Teil durch Meßfehler von T und ΔT verursacht sein, weil diese im Anfangsbereich das Ergebnis besonders stark beeinflussen, wahrscheinlich ist aber auch die Extrapolation der bei höheren Temperaturen gewonnenen Dampfdruck-Formeln in diesem Bereich nicht mehr zulässig.

Herrn cand. phys. J. LEMMERICH danken die Verfasser für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen und Sichtung der umfangreichen Dampfdruck-Literatur.

Die Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben diese Arbeit durch Bereitstellung von Sachmitteln wesentlich gefördert.

Defence Science Laboratory, Delhi-6, India

Hall Mobility of Degenerate Semiconductors

By

DESH BANDHU AGARWAL

With 1 Figure in the Text

(Received February 8, 1961)

The dependence of HALL mobility of carriers on impurity content has been theoretically investigated for degenerate semiconductors, taking scattering by lattice vibrations as well as ionized impurities into account. The scattering due to optical modes of lattice vibrations has been neglected, for the sake of simplicity of calculations. This omission is not serious at temperatures, when the impurity scattering is important.

Introduction

In the investigations of electrical properties of semiconductors it is usual to determine the conductivity and Hall coefficient R given by

$$\sigma = n q \mu \quad (1)$$

and

$$R = \frac{1}{n q c} \cdot \frac{\mu'}{\mu} \quad (2)$$

when n is the number of carriers per unit volume, c is the velocity of light in vacuum, q is the electronic charge, μ is the drift mobility of the carriers, and μ' is the Hall mobility of carriers.

From equations (1) and (2) we obtain

$$\mu' = c R \sigma. \quad (3)$$

Thus it is seen that the Hall mobility μ' can be measured without ambiguity. To obtain the density of carriers and drift mobility a knowledge of dependence of μ'/μ on impurity content is necessary.

JONES¹ and JOHNSON and LARK-HOROVITZ² have investigated the dependence of μ'/μ on impurity content of the sample for nondegenerate semiconductors. A theoretical study of the variation of conductivity (proportional to drift mobility) of degenerate semiconductors with impurity content has been made by MANSFIELD³. In this paper the author has discussed the dependence of Hall mobility on impurity content of the sample.

¹ JONES, H.: Phys. Rev. **81**, 149 (1951).

² JOHNSON, V.A., and K. LARK-HOROVITZ: Phys. Rev. **82**, 977 (1951).

³ MANSFIELD, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 76 (1956).

Time of Relaxation and Velocity Distribution of Carriers

The time of relaxation of a carrier due to scattering by acoustic modes of lattice vibrations is given by

$$\tau_L = l \eta^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

where η is the reduced energy of the carrier $\frac{mv^2}{2kT}$ and l is constant at given temperature T .

Neglecting carrier-carrier scattering the time of relaxation of a carrier due to scattering by ionized impurities is given by

$$\tau_I = B \eta^{\frac{3}{2}}. \quad (5)$$

B is the slowly varying function of η and hence can be replaced by a constant, equal to the value of B , for $\eta = \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}$ where η_1 and η_2 make the two integrands in subsequent integrals I and J maximum. Thus for a given temperature B is regarded as a constant. The complete expression for B has been derived by MANSFIELD³ for degenerate semiconductors.

The net time of relaxation is given by

$$\tau = \left\{ \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_I} \right\}^{-1} = \frac{l \eta^{\frac{3}{2}}}{\eta^2 + a^2} \quad (6)$$

where $a^2 = \frac{l}{B}$, to be interpreted later.

If η^* is the reduced chemical potential of the carriers the energy distribution is given by

$$N(\eta) d\eta = \frac{A \eta^{\frac{1}{2}} d\eta}{1 + \exp(\eta - \eta^*)}. \quad (7)$$

If η^* is a large negative quantity

$$N(\eta) d\eta = A' \eta^{\frac{1}{2}} \exp(-\eta) d\eta \quad (7-A)$$

where $A' = A \exp \eta^*$.

This refers to the nondegenerate state.

Transport Properties

For semiconductors having spherical surfaces of constant energy the drift and Hall mobilities of carriers have been given by CONWELL⁴ and SODHA and EASTMAN⁵ as

$$\mu = \frac{q}{3m} \left\langle \frac{1}{\kappa^2} \frac{d}{d\kappa} (\tau \kappa^3) \right\rangle \quad (8)$$

and

$$\mu' = \frac{q}{3m} \left\langle \frac{1}{\kappa^2} \frac{d}{d\kappa} (\tau^2 \kappa^3) \right\rangle \left/ \left\langle \frac{1}{\kappa^2} \frac{d}{d\kappa} (\tau \kappa^3) \right\rangle \right. \quad (9)$$

where $\kappa = \eta^{\frac{1}{2}}$ and $\langle \rangle$ denotes average over the whole distribution.

⁴ CONWELL, E. M.: Phys. Rev. **88**, 1379 (1952).

⁵ SODHA, M. S., and P. C. EASTMAN: Phys. Rev. **110**, 1314 (1958).

If μ_L and μ_I denote the lattice and impurity mobilities respectively MANSFIELD (1956) has shown from eqns. (4), (5), (7) and (8) that

$$a^2 = \frac{3f_2(\eta^*)}{\ln\{1 + \exp \eta^*\}} \cdot \frac{\mu_L}{\mu_I}$$

where $f_2(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{\eta^2 d\eta}{\{1 + \exp(\eta - \eta^*)\}}$ is a function tabulated by JOHNSON and SHIPLEY⁶ and McDougall and Stoner⁷.

If $\mu_{L,n}$ and $\mu_{I,n}$ denote the values of μ_L and μ_I for nondegenerate case when $\eta^* \rightarrow -\infty$ we obtain

$$a^2 = \frac{6\mu_{L,n}}{\mu_{I,n}}.$$

From equations (6) to (9) and a little mathematics we obtain

$$\mu = \frac{q l}{3m} \cdot \frac{I}{n_0} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \cdot \mu_{L,n} \frac{I}{n_0} \quad (10)$$

and

$$\mu' = \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \mu_{L,n} \left(\frac{J}{I}\right) \quad (11)$$

where

$$n_0 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\eta^{\frac{1}{2}} d\eta}{\{1 + \exp(\eta - \eta^*)\}}$$

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta^3 \exp(\eta - \eta^*) d\eta}{(\eta^2 + a^2) \{1 + \exp(\eta - \eta^*)\}^2}$$

and

$$J = \int_0^\infty \frac{\eta^{\frac{3}{2}} \exp(\eta - \eta^*)}{(\eta^2 + a^2)^2 \{1 + \exp(\eta - \eta^*)\}^2} d\eta.$$

The Table and Fig. 1 illustrate the variation of $\frac{\mu'}{\mu_{L,n}}$ with 'a' for $\eta^* = 0, 1.5, 3, 6, 9$.

For nondegenerate case $\eta^* \rightarrow -\infty$ we get

$$n'_0 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \eta^{\frac{1}{2}} \exp(-\eta) d\eta = \frac{1}{4} \pi$$

$$I' = \int_0^\infty [\eta^3 \exp(-\eta) / (\eta^2 + a^2)] d\eta$$

and

$$J' = \int_0^\infty [\eta^{\frac{3}{2}} \exp(-\eta) / (\eta^2 + a^2)^2] d\eta.$$

⁶ JOHNSON, V. A., and F. M. SHIPLEY: Phys. Rev. **90**, 523 (1953).

⁷ McDougall, J., and E. STONER: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **237**, 67 (1938).

Table. Variation $\frac{\mu'}{\mu_{L,n}}$ with 'a'

a	η^*				
	0	1.5	3	6	9
0.0	1.028	0.875	0.735	0.594	0.570
0.2	0.991	0.849	0.727	0.593	0.569
0.4	0.884	0.804	0.710	0.589	0.566
0.6	0.804	0.776	0.682	0.585	0.564
0.8	0.741	0.716	0.665	0.576	0.557
1.0	0.686	0.674	0.640	0.571	0.548
2.0	0.479	0.490	0.514	0.504	0.496
3.0	0.351	0.378	0.407	0.432	0.434
6.0	0.165	0.184	0.210	0.252	0.263
9.0	0.093	0.103	0.120	0.152	0.159

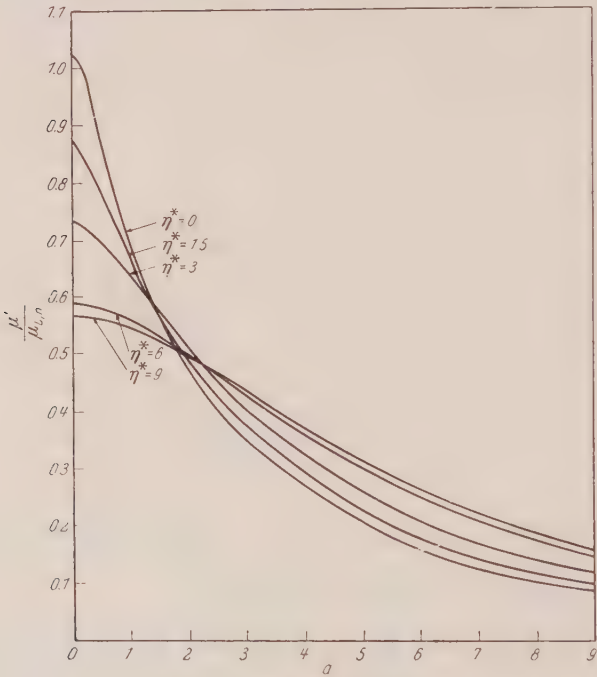


Fig. 1. Variation of $\frac{\mu'}{\mu_{L,n}}$ with a

I' and J' are tabulated functions of 'a', tabulated by DINGLE, ARNDT and ROY⁸.

For 'a'=0 also the integrals have been tabulated by DINGLE⁹.

The author is grateful to Dr. M. S. SODHA for his valuable guidance. The author also wishes to thank Dr. B.N. SINGH for his interest and permission to publish this paper.

⁸ DINGLE, R.B., S.K. ROY and D. ARNDT: Appl. Sci. Res. B 6, 144 (1956).

⁹ DINGLE, R.B.: Appl. Sci. Res. B 6, 225 (1956).

Departement Toegepaste Wiskunde, Potchefstroomse Universiteit vir C.H.O.,
Südafrikanische Union

Zur Analytizität der Streuamplitude und Unitarität des Streuoperators bei der π - π -Wechselwirkung

Von

J. J. HENNING

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 17. März 1961)

The limitations which unitarity imposes on the magnitudes of the residues for the scattering amplitude in an effective range treatment of pion-pion scattering are investigated. The conditions (5) and (6) are derived.

1. Einleitung

In dieser Bemerkung wird die Unitarität der S -Matrix für π - π -Streuung etwas genauer untersucht als es bei CHEW und MANDELSTAM¹ der Fall war. In 2. wird die Kinematik zusammengefaßt. In 3. werden obere Grenzen für die Residuen der Streuamplitude bei einer Effective Range-Behandlung der π - π -Streuung angegeben. In 4. diskutieren wir den Zusammenhang der in 3. abgeleiteten Formeln mit der Kreuzungssymmetrie. Schließlich geben wir noch eine Verschärfung dieser Beziehungen an.

2. Kinematik²

Alle vier π -Mesonen haben Viererimpulse p_i , die nach innen gerichtet sind (Fig. 1 in CMI). Für den ersten Kanal — wobei $(p_i \alpha)$ und $(p_2 \beta)$ die einlaufenden Teilchen sind — liegen p_1 und p_2 im vorderen Lichtkegel während p_3 und p_4 im hinteren Lichtkegel sind. $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3$ sind die Isektorindices, wobei

$$|1\rangle_p = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_p + |-\rangle_p)$$

$$|2\rangle_p = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|+\rangle_p - |-\rangle_p)$$

$$|3\rangle_p = |0\rangle_p$$

¹ CHEW, G. F., and S. MANDELSTAM: Phys. Rev. **119**, 467 (1960); CHEW, G. F., and S. MANDELSTAM: U. C. R. L. Preprint 9126, werden im folgenden mit CMI und CMII bezeichnet.

² GASIOROWICZ, S.: Vorträge gehalten am Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, 1960.

$|+\rangle_p, |-\rangle_p, |0\rangle_p$ sind ebene Wellen (entweder einlaufend oder auslaufend mit Impuls p und Ladung $+, -, 0$) im Zustandsraum.

Aus der Ladungsunabhängigkeit der starken Wechselwirkungen folgt, daß die T -Matrix folgende Gestalt hat:

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta} = A \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + B \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + C \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}. \quad (1)$$

A, B, C sind invariante Funktionen der Chewschen Variablen

$$s = (p_1 + p_2)^2$$

$$t = (p_1 + p_3)^2$$

$$u = (p_1 + p_4)^2.$$

Nun kann man (s. WICK³) T bezüglich der Abhängigkeit von den Isospinindices als Matricelement eines Operators M schreiben, wobei M aus den Isospinoperatoren $\bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$ der zwei einlaufenden π -Mesonen gebildet ist.

Wenn wir mit $|II_3\eta\rangle$ einen Zweiteilchenzustand mit dem Gesamtisospin I und dritter Komponente I_3 (η ist der Entartungsparameter) bezeichnen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \langle \gamma, \delta | M | \alpha, \beta \rangle \\ &= \sum_{\eta\eta'} \sum_{II_3} \sum_{I'I_3'} \langle \gamma \delta | II_3\eta \rangle \langle I I_3\eta | M | I' I_3'\eta' \rangle \langle I' I_3'\eta' | \alpha \beta \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Nun ist

$$\langle \eta I I_3 | M | I' I_3'\eta' \rangle = \delta_{II'} \delta_{I_3I_3'} M^I(s, t, u),$$

so daß

$$T = \sum_{II_3} \sum_{\eta\eta'} \langle \gamma \delta | II_3\eta \rangle \langle I I_3\eta' | \alpha \beta \rangle M^I(s, t, u).$$

Die Größen

$$\sum_{\eta\eta'} \sum_{II_3(I)} |II_3\eta\rangle \langle \eta' I I_3| = P(I)$$

sind Projektionsoperatoren im Isospinraum. Man kann sie angeben:

$$P(0) = \frac{1}{3} (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2 + 1) (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2 - 1)$$

$$P(1) = \frac{1}{2} (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2 + 2) (1 - \bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2)$$

$$P(2) = \frac{1}{6} (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2 + 1) (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2 + 2).$$

Daß die $P(I)$ Projektionsoperatoren auf den drei Zuständen $|I\rangle$, $I=0, 1, 2$ sind, sieht man leicht, wenn man beachtet, daß

$$\bar{I}^2 |I\rangle \equiv (\bar{\Theta}_1 + \bar{\Theta}_2)^2 |I\rangle = (4 + 2\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2) |I\rangle \equiv I(I+1) |I\rangle$$

für die Eigenzustände $|I\rangle$ zu \bar{I}^2 gilt.

³ WICK, G.C.: Rev. Mod. Phys. **27**, No. 4 (1955), Anhang 1.

Weiter ist³

$$\begin{aligned}(\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2)_{\alpha\gamma, \beta\delta} &= \delta_{\gamma\beta} \delta_{\alpha\delta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \\ (\bar{\Theta}_1 \bar{\Theta}_2)_{\alpha\gamma, \beta\delta}^2 &= \delta_{\gamma\delta} \delta_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}.\end{aligned}$$

Ein Vergleich von (1) mit (2) ergibt die Beziehungen

$$\begin{aligned}M(0) &= 3A + B + C, \\ M(1) &= B - C, \\ M(2) &= B + C.\end{aligned}$$

Die $M(I)$ genügen einer Mandelstamschen Darstellung, in der keine Einteilchenglieder auftreten und von eventuell notwendigen Subtraktionen abgesehen wird:

$$M^I = \left. \begin{aligned} & \frac{1}{\pi^2} \int_{4m^2}^{\infty} ds' \int_{4m^2}^{\infty} dt' \frac{\varphi_1^I(s', t')}{(s' - s)(t' - t)} + \frac{1}{\pi^2} \int_{4m^2}^{\infty} dt' \int_{4m^2}^{\infty} du' \frac{\varphi_2^I(t', u')}{(t' - t)(u' - u)} + \\ & + \frac{1}{\pi^2} \int_{4m^2}^{\infty} du' \int_{4m^2}^{\infty} ds' \frac{\varphi_3^I(u', s')}{(u' - u)(s' - s)}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

3. Die Effective Range-Methode

Aus der Darstellung (3) folgen bekanntlich Dispersionsrelationen für die Partialwellenamplituden, welche die Koeffizienten der Entwicklung von $M(I)$ nach Legendreschen Polynomen sind. Θ ist der Streuwinkel, q der Impuls im Ruhesystem $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = 0$ des ersten Kanals ($1 + 2 \rightarrow 3 + 4$). In diesem System ist

$$\begin{aligned}s &= 4(q^2 + m^2) \\ t &= -2q^2(1 - \cos \Theta) \quad q^2 = p_1^2 = p_2^2 \\ u &= -2q^2(1 + \cos \Theta)\end{aligned}$$

$$M^I(q^2, \cos \Theta) = \sum_{\substack{I=0,2; l \text{ gerade} \\ I=1; l \text{ ungerade}}} (2l+1) A_l^I(q^2) P_l(\cos \Theta).$$

Aus der Unitarität der S-Matrix folgt¹, daß für $q^2 \geq 0$

$$\operatorname{Im} A_l^I(q^2) \geq \sqrt{\frac{q^2}{q^2 + m^2}} |A_l^I(q^2)|^2. \quad (4)$$

$A_l^I(z)$ als Funktion der komplexen Variable z ist analytisch in der komplexen Ebene mit Ausnahme der Schnitte $(-\infty, -m^2)$ und $(0, +\infty)$. Sie ist reell im Intervall $(-m^2, 0)$. Die Streuamplitude ist definiert als Randwert von $A_l^I(z)$

$$A_l^I(q^2) \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} A_l^I(q^2 + i\varepsilon).$$

Um die in der Einleitung erwähnten Beziehungen für die Residuen der Streuamplituden bei einer Effective Range-Methode abzuleiten, betrachten wir die Funktion

$$B(z) = 2i \sqrt{\frac{z}{z+m^2}} A_I^I(z).$$

Mit $\sqrt{}$ ist der Zweig von $[z/z+m^2]^{1/2}$ gemeint, der analytisch ist in der längs $(-\infty, -m^2)$, $(0, +\infty)$ aufgeschnittenen z -Ebene. Oberhalb des Schnittes $(0, +\infty)$ hat der Zweig den Wert $+\sqrt{\frac{x}{x+m^2}}$, oberhalb des linken Schnittes $(-\infty, -m^2)$ den Wert $-\sqrt{\frac{|x|}{|x|+m^2}}$. Wir benutzen die Bezeichnung

$$B^\downarrow(q^2) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} B(q^2 + i\epsilon)$$

entsprechend für $B^\uparrow(q^2)$.

Man stellt leicht fest, daß

$$(a) \quad B^\downarrow(q^2) [B^\downarrow(q^2)]^* = \frac{4q^2}{q^2+m^2} |A_I^I(q^2)|^2 \quad q^2 \geq 0$$

$$(b) \quad B^\uparrow(q^2) [B^\uparrow(q^2)]^* = \frac{4q^2}{q^2+m^2} |A_I^I(q^2)|^2 \quad q^2 \leq 0$$

$$\begin{aligned} (c) \quad \operatorname{Re} B^\downarrow(q^2) &= \frac{1}{2} (B^\downarrow(q^2) + B^\downarrow(q^2)^*) \\ &= -2 \sqrt{\frac{q^2}{q^2+m^2}} \operatorname{Im} A_I^I(q^2) \\ &\leq -2 \frac{q^2}{q^2+m^2} |A_I^I(q^2)|^2 \\ &= -\frac{1}{2} |B^\downarrow(q^2)|^2, \end{aligned}$$

so daß

$$|B^\downarrow(q^2)|^2 \leq 4$$

$$(d) \quad |B^\uparrow(q^2)|^2 \leq 4.$$

In der Effective Range-Methode entwickelt man den Imaginärteil von $A_I^I(q^2)$ für $q^2 \leq -m^2$ nach δ -Funktionen. Durch diese Methode wird der Schnitt $(-\infty, -m^2)$ des Analytizitätsgebietes durch Pole ersetzt. Damit können wir für $A_I^I(q^2)$ im Falle eines einzigen Poles schreiben

$$A_I^I(q^2) = \frac{\lambda_1}{q^2 + m_1^2} + \bar{A}_I^I(q^2); \quad \lambda_1, m_1 \text{ reell}$$

(entsprechend für den Fall mehrerer Pole), wobei $\bar{A}_I^I(z)$ analytisch in der längs der positiv reellen Achse aufgeschnittenen z -Ebene ist.

In diesem Fall hat $B_I^I(z)$ links nur noch einen kinematischen Schnitt $(-\infty, -m^2)$ herrührend aus $1/\sqrt{z+m^2}$. Durch die Abbildung $z \rightarrow \zeta = \sqrt{z}$ wird $B^I(\zeta) = B(z)$ analytisch in der oberen Halbebene mit Ausnahme

eines Schnittes von im bis $i\infty$ (aus $1/|\zeta - im|$). Multiplikation von $B'(\zeta)$ mit

$$\frac{\sqrt{\zeta - im}}{\sqrt{\zeta + im}} \quad \begin{matrix} \zeta - im_1 \\ \zeta + im_1 \end{matrix}$$

gibt

$$G(\zeta) = \frac{2i\zeta}{\sqrt{\zeta + im}\sqrt{\zeta - im}} \left\{ \frac{\lambda_1}{(\zeta + im_1)(\zeta - im_1)} + \bar{A}'_l(\zeta) \right\} \frac{\sqrt{\zeta - im}}{\sqrt{\zeta + im}} \frac{\zeta - im_1}{\zeta + im_1}.$$

$G(\zeta)$ ist analytisch in der oberen Halbebene ($Im\zeta > 0$).

$G(\zeta)$ ist absolut beschränkt für $g_m(\zeta) \rightarrow +0$. Aus dem Theorem von PHRAGMÉN und LINDELÖF⁴ folgt, daß $G(\zeta)$ in der ganzen oberen Halbebene beschränkt ist.

Hieraus folgt für $\zeta = im_1$

$$\left| \frac{\lambda_1}{m_1(m_1 + m)} \right| \leq 4. \quad (5)$$

Das Gebiet der (λ_1, m_1) -Ebene, in dem die Ungleichung (5) erfüllt ist, ist in Fig. 1 schraffiert eingezeichnet.

Für den Fall, daß der Schnitt $(-\infty, -m^2)$ im Analytizitätsgebiet durch zwei Pole ersetzt wird — wie es bei p -Wellen der Fall sein muß³ —, sind die entsprechenden Formeln

$$\begin{aligned} \left| \frac{\lambda_1}{m_1(m_1 + m)} \right| &\leq 4 \left| \frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2} \right| \\ \left| \frac{\lambda_2}{m_2(m_2 + m)} \right| &\leq 4 \left| \frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2} \right|. \end{aligned} \quad (6)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Punkte (λ_i, m_i) die in CMII¹ und bei TAYLOR⁵ vorkommen, für s - und p -Wellen — wobei die Punkte für p -Wellen und $I=1$ eine Resonanz ergeben — diese Beziehungen erfüllen.

4.

Angeichts der vielen Näherungen, die in den Arbeiten CMI und CMII zu der Bestimmung dieser Parameter führten, ist es befriedigend, daß die schwachen Bedingungen (5) und (6) noch erfüllt sind. Die Unitarität wird nicht verletzt. Zu den wichtigsten Näherungen zählen die Ansätze über die s - und p -Wellen — für die drei Isospinamplituden werden in der Kreuzungssymmetrie¹ nur die ersten zwei Partialwellen

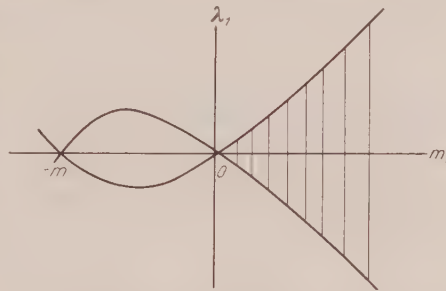


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Residuum (λ_1) und Pol (m_1) in einer Effective Range-Näherung mit einem Pol an Stelle des linken Schnittes

⁴ TITCHMARSH, E.C.: Theory of Functions, p. 180. Oxford 1939.

⁵ TAYLOR, JOHN G.: Preprint „The Pion-pion Interaction“, Juli 1960.

berücksichtigt — sowie die Vernachlässigung von inelastischen Beiträgen in der Unitaritätsbeziehung. Weiter setzt man voraus, daß der absorbierende Anteil des ersten Kanals

$$A_I(q'^2, \cos \Theta) = \frac{1}{\pi} \int_{4m^2}^{\infty} dt' \frac{\varphi_1^I(z, t')}{t' - t} + \frac{1}{\pi} \int_{4m^2}^{\infty} du' \frac{\varphi_3^I(u', s)}{u' - u} \equiv I_1 + I_2 \quad (7)$$

mit

$$t = -2q'^2(1 - \cos \Theta)$$

und

$$u = -2q'^2(1 + \cos \Theta)$$

analytisch sei, wenigstens in einer Umgebung der $\cos \Theta = 1 + 2 \frac{q^2 + m^2}{q'^2}$ -Achse für alle $-\infty < q^2 \leq -m^2$, wobei $0 \leq q'^2 \leq -q^2 - m^2$.

Daß diese Eigenschaft höchstens bis $q^2 = -9m^2$ gilt¹, ist sofort ersichtlich, wenn man in der Integraldarstellung (7) die Trägereigenschaften¹ der Funktionen $\varphi_3^I(z, s)$ und $\varphi_1^I(s, t)$ benutzt:

$$\varphi_3^I(u', s) \neq 0 \text{ innerhalb}$$

$$u' \geq \frac{16m^2 s}{s - 4m^2} \quad \text{für } u' > s$$

$$s \geq \frac{16m^2 u'}{u' - 4m^2} \quad \text{für } s > u'.$$

$$I_2 = \frac{1}{\pi} \int_{4m^2}^{\infty} du' \frac{\varphi_3(u', s)}{u' + 2q'^2(1 + \cos \Theta)}$$

hat eine analytische Fortsetzung in einer Umgebung der $(-\infty, -1) \cos \Theta$ -Achse, wenn die quadratischen Ungleichungen

$$q'^4 + q'^2(q^2 + 5m^2) + 4m^4 \leq 0$$

$$q'^4 + q'^2(q^2 - m^2) - 2m^4 - 3m^2 q^2 \leq 0$$

keine Lösung für reelle Werte von q^2 besitzen, d.h. $q^2 \geq -9m^2$. (8)

5. Eine Verschärfung der Unitaritätsbeziehungen (5) und (6)

Die Symmetrie- und Analytizitätseigenschaften der Funktion $G(\zeta)$ gestatten eine Integraldarstellung (9) mit Φ reell und positiv, wobei α_i die Nullstellen von $G(\zeta)$ im ersten Quadranten sind.

$$G(\zeta) = \left\{ \prod_i (\zeta^2 - \alpha_i^2) (\zeta^2 - \alpha_i^{*2}) e^{\frac{i\zeta}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2 - \zeta^2} \ln \frac{1}{|G(\lambda)|^2}} \times \right. \\ \left. \times e^{\frac{i\zeta}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2 - \zeta^2} \ln \prod_i (\lambda^2 - \alpha_i^2)^2} \times e^{i\zeta \Phi} \right\} \quad (9)$$

Für den Spezialfall $\zeta = im_1$ gibt (9) eine Verschärfung von (5). Entsprechende Verschärfungen können für die Bedingungen (6) abgeleitet werden.

$$\left| \frac{\lambda_1}{m_1(m_1 + m)} \right| = 4 \prod_i \frac{|im_1 - \alpha_i|^2}{|im_1 + \alpha_i|^2} e^{-\frac{m_1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^2 + m^2} \ln \frac{1}{|G(\lambda)|^2}} \times \quad (10)$$

$$\times e^{-m \Phi(im_1)}.$$

Φ läßt sich leicht in Termen von der Phase der Streuamplitude für reelle q^2 ausdrücken.

Ich danke Prof. HEISENBERG für die am Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik gewährte Gastfreundschaft; ebenfalls möchte ich Herrn H. WAGNER für Diskussionen danken.

Aus dem Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule
München

Streuung subthermischer Neutronen an H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6

Von

KLAUS HEINLOTH

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. März 1961)

Der totale Wirkungsquerschnitt von H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 wurde im Bereich subthermischer Neutronenenergien von $0,2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV und bei $36 \cdot 10^{-3}$ eV als Funktion der Neutronenenergie und der Substanztemperatur im Bereich aller drei Aggregatzustände bestimmt. Bei zunehmender Temperatur verläuft der totale Wirkungsquerschnitt in monoton ansteigenden Abschnitten mit stufenförmigen Diskontinuitäten an den Phasenumwandlungspunkten. Die stufenförmige Zunahme am Schmelzpunkt ist hauptsächlich durch die Auflockerung der Molekülbindungen beim Schmelzen bedingt. Die Frequenzen der akustischen Schwingungen werden dadurch erniedrigt und folglich höher angeregt, was ein Anwachsen des inelastischen Streuquerschnitts bewirkt. Die stufenförmige Abnahme am Siedepunkt ist vornehmlich bedingt durch die Aufhebung der Rotationsbehinderung der Moleküle beim Verdampfen.

1. Einleitung

Die inkohärente Streuung von kalten Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen gibt in ihrem Verlauf mit der Neutronenenergie und der Substanztemperatur Aufschlüsse über die Dynamik der Moleküle. Die Gitterschwingungen in der festen Phase der Substanz, die Torsionsschwingungen der Moleküle infolge behinderter Rotation in der flüssigen Phase, die freie Molekülrotation in der dampfförmigen Phase und vor allem die Änderung der Schwingungszustände an den Phasenübergängen zeigen besonders großen Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt, wenn die Neutronenenergie sehr klein ist.

Bislang liegen Messungen des totalen Wirkungsquerschnittes als Funktion der Neutronenenergie von 1 eV bis 0,003 eV an H_2 , Wasser, Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Cetan, Äthylen und 1,3-Butadien von MELKONIAN¹ vor, ebenso eine Messung des totalen Wirkungsquerschnitts von H_2O bei Neutronenenergien von 0,003 eV bis 100 eV von JONES². Messungen an Wasserdampf wurden noch nicht vorgenommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der totale Wirkungsquerschnitt von H_2O in allen drei Phasen bei sehr kleinen Neutronenenergien als Funktion der Temperatur in einem Bereich von -100°C bis $+200^\circ\text{C}$

¹ MELKONIAN, E.: Phys. Rev. **76**, 1750 (1949).

² JONES jr., W.B.: Phys. Rev. **74**, 354 (1948).

untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden auf dem „Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons on Solids and Liquids“ (Wien, Oktober 1960) vorgetragen³. Eine am gleichen Ort vorgetragene Untersuchung der Energieabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitts von H_2O bei $+5^\circ\text{C}$, -5°C und -196°C von WHITEMORE und McREYNOLDS⁴ zeigt, soweit vergleichbar, Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit.

Von Interesse ist der Streuquerschnitt σ_s , der sich aus dem totalen Wirkungsquerschnitt durch Abzug des bei der vorliegenden Untersuchung sehr kleinen und genau bekannten Absorptionsquerschnitts σ_a gewinnen läßt. Somit genügt es, den totalen Wirkungsquerschnitt $\sigma_t = \sigma_a + \sigma_s$ zu messen.

Eine theoretische Berechnung des Streuquerschnitts zwischen 0,01 und 1 eV bei Zimmertemperatur hat NELKIN⁵ durchgeführt unter der vereinfachenden Annahme, die Translationsbewegung in Wasser sei völlig frei („freies-Gas-Modell“). Dies ist im genannten Energiebereich noch zulässig, da der über alle Richtungen gemittelte Debye-Waller-Exponent

$$2\overline{W} = \frac{6\hbar T}{M(\hbar\Theta)^2} (E + E') \left(1 + \frac{\Theta^2}{36T^2} + \dots \right) \quad (1)$$

erheblich größer als 1 ist. (T = Temperatur, Θ = Debye-Temperatur, E, E' = Energie des ankommenden bzw. des gestreuten Neutrons, M = totale Masse des Streuzentrums in Einheiten der Neutronenmasse.) Die Übereinstimmung der Nelkinschen Theorie mit dem Experiment ist sehr gut, da \overline{W} groß ist, d. h. Mehrphonprozesse mit großer Häufigkeit auftreten.

In dem von uns untersuchten Energiebereich, zumindest unter 10^{-3} eV, ist obige Näherung nicht mehr zulässig und der oszillatorische Charakter der Translationsbewegung macht sich im Streuquerschnitt stark bemerkbar. Eine theoretische Untersuchung, bei der die Translationsbewegung von Wasser und Eis durch ein einfaches Debye-Kristallmodell beschrieben wird, ist in Arbeit.

2. Experimentelle Ausführung

Zur Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts σ_t einer Substanz gegenüber Neutronen muß die Transmission T , definiert als das Verhältnis der Anzahl Z der von der Probe durchgelassenen Neutronen zur Anzahl Z_0 der eingestrahnten Neutronen gemäß

$$T = \frac{Z}{Z_0} = \exp - (DL \varrho \sigma_t / M) \quad (2)$$

³ HEINLOTH, K., and T. SPRINGER: Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, Oct. 1960, report IS/6.

⁴ WHITEMORE, W. L., and A. W. McREYNOLDS: Symp. on Inel. Scatt. of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, Oct. 1960, IS/22.

⁵ NELKIN, M. S.: Phys. Rev. **119**, 741 (1960).

gemessen werden. Der Gültigkeit von (2) liegt zugrunde, daß keine gestreuten Neutronen in das Zählrohr gelangen also

$$\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_t}\right) \frac{R^2(1-T)}{4L^2} \ll T.$$

(L = Abstand Probe – Zählrohr, R = Zählrohrradius.)

Als Quelle für subthermische Neutronen diente ein Monochromator⁶, der aus dem Neutronenspektrum des Reaktors FRM einen Strahl

subthermischer Neutronen in einem einstellbaren Energieintervall ausblendet. Der Monochromator ist ein rotierender Zylinder aus cadmiertem Plexiglas, in dessen Mantelfläche schräge Schlitzte eingefräst sind, so daß durch Drehzahlvariation Neutronen bestimmter Energie im Bereich von $0,1 \cdot 10^{-3}$ bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV erhalten werden konnten.

Die Intensität des Neutronenstrahls beträgt bei 2,7 meV etwa 10^5 Impulse pro Minute, bei 0,1 meV noch etwa 10^2 Impulse pro Minute. Das Auflösungsvermögen des Monochromators $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ beträgt bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ etwa $\pm 15\%$. Das ist für die Messungen dieser Arbeit wegen der sehr geringen Energieabhängigkeit der betreffenden Wirkungsquerschnitte genügend gut.

Die Abweichung des über den

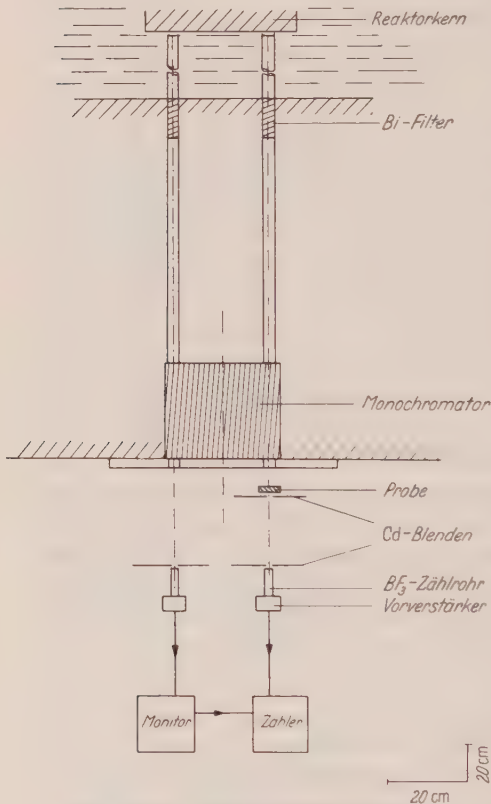


Fig. 1. Allgemeine Meßanordnung

Auflösungsbereich gemittelten Wirkungsquerschnitts von dem zur nominellen Energie gehörigen Wert ergibt sich aus einer Korrekturbetrachtung zu etwa 0,3%. Für die Messungen bei einer Neutronenenergie von 0,036 eV wurde das Pb-Einkristall-Spektrometer am FRM⁷ benutzt. Die Meßanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die aus dem Reaktorkern austretenden Neutronenstrahlen laufen in zwei Strahl-

⁶ HÖHNE, P.: Ann. d. Physik (wird veröffentlicht).

⁷ REINSCH, CH., u. T. SPRINGER: Wird veröffentlicht.

rohren, die zur Absorption beigemischter γ -Strahlung und schneller Neutronen ein Wismutfilter enthalten.

Zur Bestimmung der Transmission einer Substanz wird einmal die mit der Substanz gefüllte Küvette, zum anderen die leere Küvette in den Strahlengang des einen Neutronenstrahls gesetzt. Zum Nachweis der Neutronen dient ein BF_3 -Zählrohr. Im zweiten Neutronenstrahl befindet sich zur Ausschaltung zeitlicher Schwankungen der Reaktorleistung ein Monitor. Alle Zählraten werden auf dessen Zählrate bezogen. Von den Zählraten ist noch die Untergrundzählrate, bedingt durch epithermische Neutronen, abzuziehen. Sie tritt mit fallender Neutronenenergie immer stärker in Erscheinung und beträgt bei $3 \cdot 10^{-3}$ eV etwa 1%, bei $0,2 \cdot 10^{-3}$ eV bereits etwa 20% der Gesamtzählrate. Sie wurde gemessen durch Einschieben einer Cd-Blende in den Strahlengang.

Für die Transmissionsmessungen im Temperaturbereich von -100°C bis $+200^\circ\text{C}$ wurden drei verschiedene Küvetten verwendet, für tiefe Temperaturen ein mit flüssiger Luft kühlbarer Kryostat (Fig. 2a), für höhere Temperaturen eine elektrisch heizbare Flüssigkeitsküvette (Fig. 2b) und eine elektrisch heizbare Dampfküvette (Fig. 2c). Die Küvettenwände sind, zumindest soweit sie vom Neutronenstrahl durchsetzt werden, aus Aluminium.

Um die für die Transmissionsmessungen an fester und flüssiger Phase höchstzulässige Probendicke festzustellen, bei der die gemessenen Zählraten noch nicht durch Einstreuung von Neutronen in die ursprüngliche Strahlrichtung verfälscht werden, wurde an Polyäthylenfolien die Transmission T als Funktion der Foliendicke D gemessen und $-\ln T$ gegen D aufgetragen. Der Einfluß durch Einstreuung von Neutronen macht sich durch Abweichung der Kurve vom Verlauf einer Geraden erst bei $-\ln T > 4$ bemerkbar. Es wurden für die Transmissionsmessungen bei fester und flüssiger Phase Probendicken von 1 und 2 mm gewählt, womit der Wert $-\ln T$ zwischen 0,6 und 1,6 lag, was einer Transmission von 55% bis 20% entsprach.

Für die Messungen an der festen Phase und am Schmelzpunkt wurde die Substanz in die Küvette gefüllt und durch langsames Eintauchen in flüssige Luft gefroren. Das Eis wuchs dabei von unten und von den Küvettenwänden zur Küvettenmitte hin. Bei Wasser wurde die überschüssige Menge nach oben aus einer Küvettenöffnung verdrängt. Durch diesen Gefriervorgang wurde eine Deformierung der Küvette vermieden. Die Dichte des Eises kurz unterhalb des Gefrierpunkts wurde durch Volumen- und Gewichtsbestimmung an einer der Meßküvette ähnlichen Versuchsküvette mehrmals ermittelt; es ergab sich der Wert $\rho = 0,908 \text{ g/cm}^3$ (der Tabellenwert ist $0,917 \text{ g/cm}^3$, ^{8,9}). Die geringe Kontraktion beim weiteren Abkühlen erhöht die Flächendichte senkrecht zum Strahl bei -100°C

⁸ CURTIS, H. L., and F. M. DEFANDORF: Int. Crit. Tables, vol. VI, 77—78. New York 1929.

⁹ DORSEY, N. E.: Properties of Ordinary Water Substances. New York 1940.

nur um $\sim 0,5\%$ (vgl. ⁹). Der Wirkungsquerschnitt wurde, ausgehend von tiefen Temperaturen bei langsam wachsender Temperatur gemessen (etwa 5° Änderung während der Aufnahme eines Meßpunktes). Der Schmelzpunkt konnte beobachtet werden durch die Konstanz der Temperatur über eine längere Zeit, während welcher der Wirkungsquerschnitt stetig auf den Wert für die Flüssigkeit am Schmelzpunkt anstieg. Für die Transmissionsmessung an Dämpfen wurde in die

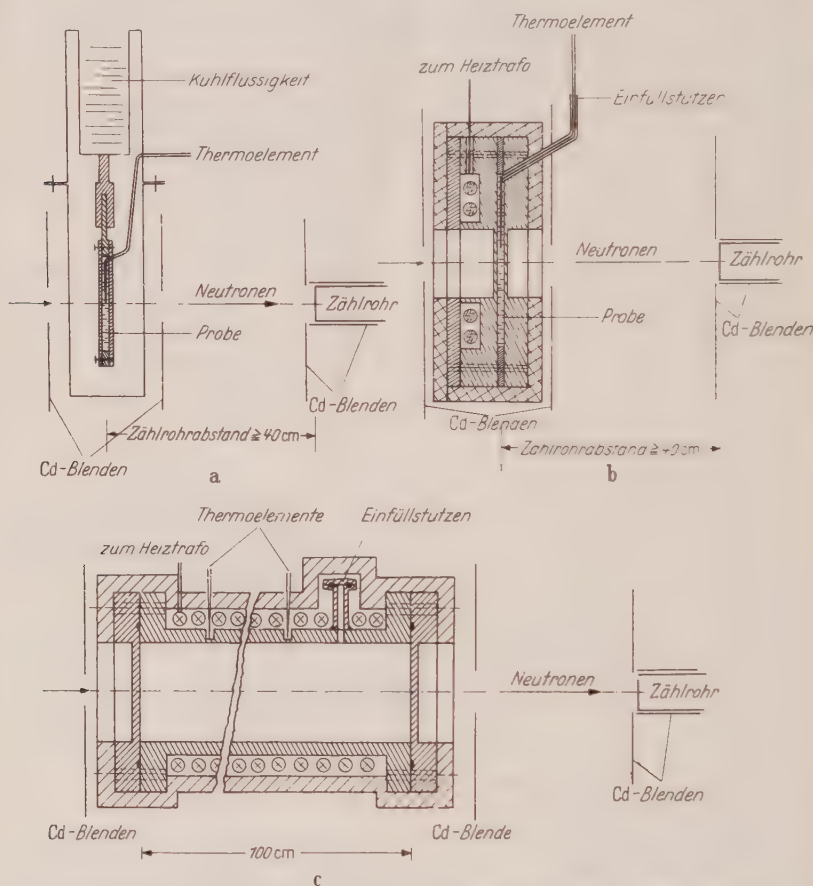


Fig. 2a–c. Probenküvetten: a für tiefe Temperaturen, b für höhere Temperaturen, c für Dampfmessungen

Rohrküvette bei Zimmertemperatur eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingefüllt und dann durch Aufheizen der Küvette verdampft. Die höchstmögliche Menge der einzufüllenden Flüssigkeit war gegeben durch die Flüssigkeitsmenge, die bei der tiefsten Meßtemperatur Sättigungsdampfdruck erzeugte. Innerhalb des zur Verfügung stehenden Druckbereichs wurden die Transmissionsmessungen bei verschiedenen Dampfdichten bis herunter zu 20% der maximal zulässigen Dichte ausgeführt. Durch die benützte Blendengeometrie wurde eine Verfälschung der Ergebnisse durch totalreflektierte oder gestreute Neutronen vermieden. Als weitere Fehlerquelle mußte eine mögliche Adsorption des

Dampfes an der Küvettenwandung untersucht werden. Dazu wurde an die Dampfküvette ein heizbares Vorratsgefäß angeschlossen, so daß die Transmission unter dem durch die Temperatur des Vorratsgefäßes bestimmten Sättigungsdampfdruck gemessen werden konnte. Unter diesen Versuchsbedingungen ergab sich volle Übereinstimmung mit den Meßwerten aus der vorher beschriebenen Versuchsanordnung.

Zur Temperaturmessung der untersuchten Substanzen diente bei tiefer Temperatur ein Manganin-Konstantan-Thermoelement, bei höherer Temperatur ein Eisen-Konstantan-Thermoelement. Bei den Messungen an der flüssigen und festen Phase tauchte eine Lötstelle des Thermoelementes durch eine Küvettenöffnung in die Substanz im Bereich des Strahlendurchganges ein. Bei den Messungen an der dampfförmigen Phase waren Thermoelemente an verschiedenen Stellen entlang des Küvettenrohrs durch Bohrungen an der Innenseite der Rohrwandung angebracht.

3. Meßergebnisse

Der totale Wirkungsquerschnitt von Wasser, Ameisensäure und Benzol als Funktion der Neutronenenergie im Bereich von $0,12 \cdot 10^{-3}$ eV bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV und bei $36 \cdot 10^{-3}$ eV bei einer Substanztemperatur von

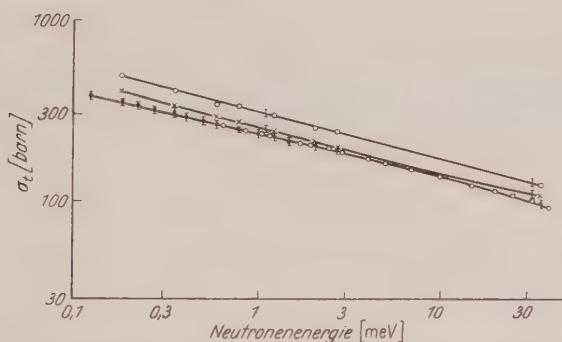


Fig. 3. Totaler Wirkungsquerschnitt von Wasser, Ameisensäure und Benzol bei 18°C [● H₂O, eigene Meßwerte, ● Meßwerte BNL-325, ○ CH₂O₂; × $\frac{1}{3}$ (C₆H₆)]

18°C ist in Fig. 3 aufgetragen. Die Werte für Wasser stimmen mit den Meßwerten von MELKONIAN¹ ausgezeichnet überein.

Fig. 4 zeigt den totalen Wirkungsquerschnitt von H₂O als Funktion der Substanztemperatur zwischen -100°C und +200°C in allen drei Phasen bei Neutronenenergien von 0,18; 0,78; 2,7 und $36 \cdot 10^{-3}$ eV. Fig. 5 zeigt den totalen Wirkungsquerschnitt von CH₂O₂ und C₆H₆ als Funktion der Substanztemperatur zwischen -100°C und +200°C in allen drei Phasen bei Neutronenenergien von 0,78 und $36 \cdot 10^{-3}$ eV. Den totalen Wirkungsquerschnitt der Dämpfe von H₂O, CH₂O₂ und C₆H₆ als Funktion der Neutronenenergie im Bereich von $0,12 \cdot 10^{-3}$ eV bis $3 \cdot 10^{-3}$ eV und für $36 \cdot 10^{-3}$ eV bei einer Temperatur von 110°C gibt Fig. 6 wieder.

Die Meßergebnisse an der festen und flüssigen Phase der Substanzen sind mit einem maximalen Fehler von 3 % behaftet; dieser ist im wesent-

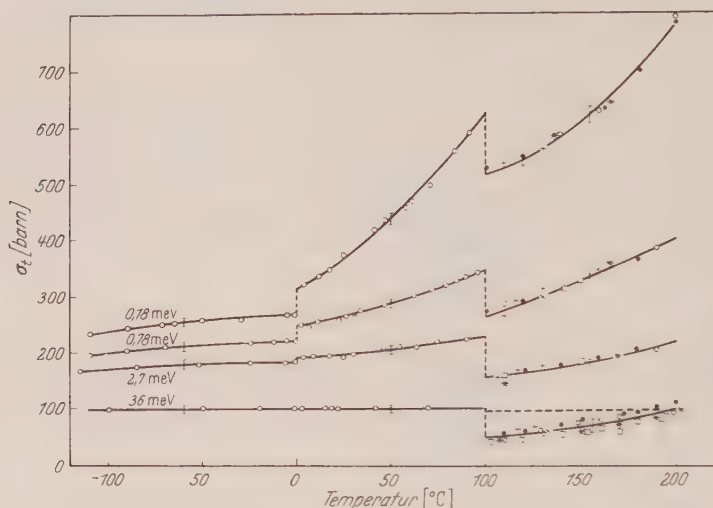


Fig. 4. Totaler Wirkungsquerschnitt von H_2O als Funktion der Temperatur. (Die verschiedenen Zeichen beim W. Q. des Dampfes entsprechen Messungen bei verschiedenen Dampfdichten, insbesondere das Zeichen \times der Messung bei Dampfsättigung. Die gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Verlauf der Dampfkurve für $E_n = 36$ meV nach KRIEGER und NELKIN²¹ wieder)

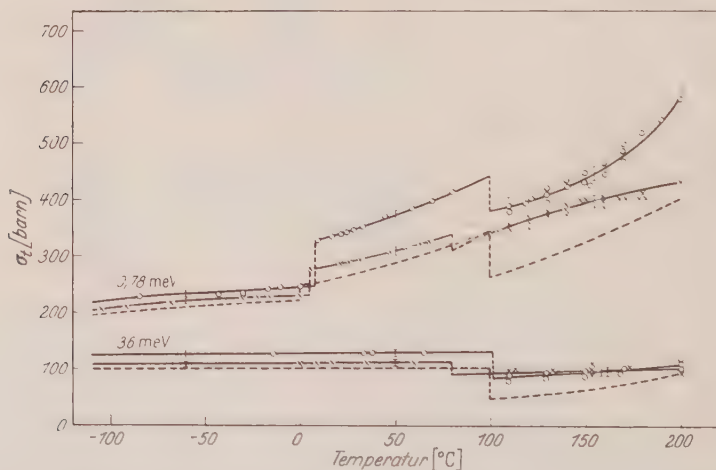


Fig. 5. Totaler Wirkungsquerschnitt von CH_2O_2 -o-, $\frac{1}{6}(\text{C}_6\text{H}_6)$ - \times -, H_2O --- (s. Fig. 4) als Funktion der Temperatur bei Neutronenenergien von 0,78 meV und 36 meV

lichen bedingt durch Ungenauigkeiten von Dichte und Küvettendicke. Die Meßergebnisse an der dampfförmigen Phase der Substanzen sind

im Bereich einer Neutronenenergie von $0,18$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ eV mit einem maximalen Fehler von 5 %, bei der Neutronenenergie von $36 \cdot 10^{-3}$ eV mit einem maximalen Fehler von 10 % behaftet. Dieser Fehler ist bedingt durch die Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung und durch

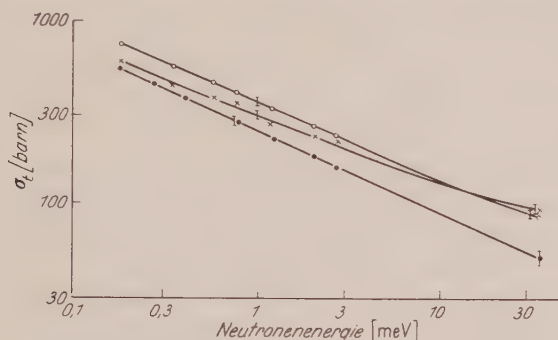


Fig. 6. Totaler Wirkungsquerschnitt der Dämpfe von Wasser, Ameisensäure und Benzol bei 110°C [\bullet H_2O ; \circ CH_3CO_2 ; \times $\frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_6)$]

statistische Fehler bei den Transmissionsmessungen. Der Einfluß letzterer wird bei höheren Neutronenenergien infolge des Anwachsens der Transmission auf etwa 95 % gemäß Gl. (2) besonders groß.

4. Diskussion

Im H_2O liegen folgende Bewegungstypen vor:

a) Die inneren *Molekülschwingungen* mit Energien zwischen 0,2 und 0,5 eV⁹, welche in allen drei Phasen ungefähr gleich sind. Bei normalen Temperaturen sind sie wenig angeregt und brauchen hier nicht betrachtet zu werden.

b) Die *freien Rotationen* im Dampf mit Quantenenergien von einigen 10^{-4} eV und darüber¹⁰ und die *behinderten Rotationen* in Wasser und Eis mit einem mittleren Torsionswinkel von nur 9° und einer Quantenenergie von etwa 0,06 eV (Wasser) und 0,08 eV (Eis)¹¹⁻¹⁵.

c) Die *Translationsschwingungen* in Wasser und Eis: Man kann das Translationsspektrum aufspalten in ein optisches Band und in einen

⁹ KING, W.C., and W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 407 (1954).

¹¹ BROCKHOUSE, B.N.: Nuove Cim. **9**, Suppl. **1**, 45 (1958).

¹² CROSS, P.C., J. BURNHAM and P.A. LEIGHTON: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1134 (1937).

¹³ LARSSON, K.E., S. HOLMRYD and K. OTNES: Symposium on Inelastic Scatt. of Neutrons in Solids and Liquids, Vienna, Oct. 1960, IS/15.

¹⁴ HUGHES, D. J., H. PALEVSKY, W. KLEY and E. TUNKALO: Phys. Rev. **119**, 872 (1960).

¹⁵ HIBBEN, J.H.: J. Chem. Phys. **5**, 166 (1937).

akustischen Teil. Die effektive Debye-Temperatur dieses zusammengesetzten Spektrums, auf die es bei Streuquerschnittsberechnungen ankommt, beträgt im Eis etwa $\Theta = 220^\circ \text{ K}$ (vgl. die Zusammenstellung vorliegender Daten¹⁶); beim Schmelzen sinkt sie auf 130° K ab¹³. (Hinsichtlich der Beschreibung der Flüssigkeit mit einem Kristallmodell siehe d)). Es ist plausibel, daß der größte Beitrag zu dieser Änderung vom „Weicherwerden“ des akustischen Spektrums herrührt, während die Verschiebung des optischen Bandes zu kleineren Energien wegen der starken Nahordnung der Moleküle in der flüssigen Phase geringer ist^{15, 16}.

d) Die *Selbstdiffusion* der Moleküle in Wasser. Man hat sich diese so vorzustellen, daß das Molekül im Mittel eine gewisse Zeit $T_r \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ auf seinem Platz im quasi-kristallinen Gefüge des Wassers um eine Ruhelage schwingt, bis es auf einen anderen „Pseudogitterplatz“ springt^{11, 14}. Dieser Bewegung ist wahrscheinlich noch eine kontinuierliche Drift des schwingenden Moleküls überlagert. Der Umstand, daß die Verweilzeit T_r erheblich größer als die Periode der meisten Schwingungsmoden der Wassermoleküle (einige 10^{-13} sec) ist, ermöglicht die näherungsweise Beschreibung der flüssigen Phase nach dem Modell eines festen Kristalls. Eine experimentelle Bestätigung der „Kristallstruktur“ des Wassers gibt das Auftreten einer — wenn auch verbreiterten — elastischen Linie über dem unelastischen Kontinuum im Neutronen-Streu-Spektrum^{11, 13, 14}.

An Hand dieser, wenn auch sehr groben Modellvorstellung über die Dynamik der Wassermoleküle kann man die Energie- und Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes σ_s wenigstens qualitativ diskutieren. Wir bedienen uns hierzu der von KOTHARI und SINGWI¹⁷ abgeleiteten Formeln für die elastischen und unelastischen Streuquerschnitte eines einatomigen Gitters, die wir näherungsweise auf Eis und Wasser übertragen. σ_s setzt sich zusammen a) aus einem elastischen Anteil σ_0 , bei welchem die Neutronen nur ihre Richtung, nicht ihre Energie ändern, b) einem unelastischen Anteil σ_+ , bei dem sie Energie aus den Gitterschwingungen aufnehmen (Beschleunigungsquerschnitt) und c) einem unelastischen Anteil σ_- , bei welchem sie Energie an die Gitterschwingungen abgeben (Bremsquerschnitt).

Die einzelnen Anteile zeigen folgende *Energieabhängigkeit*: σ_0 ist proportional dem gemittelten Debye-Waller-Faktor

$$\sigma_0 = \text{const} \int_{(4\pi)} e^{-2W} d\Omega \quad (1a)$$

¹⁶ SPRINGER, T.: Wird veröffentlicht in Nukleonik (1961).

¹⁷ KOTHARI, L. S., and K. S. SINGWI: Solid State Physics, vol. 8, p. 109. New York 1959.

und nimmt im Bereich der untersuchten Energien ($E \ll k\Theta$) sehr langsam mit zunehmender Energie ab [Gl. (1)]. Der unelastische Anteil wird im wesentlichen durch den Beschleunigungsquerschnitt σ_+ bestimmt. Für diesen gilt in erster Näherung

$$\sigma_+ = \text{const } T^3/\sqrt{E} \quad (3)$$

während der Bremsquerschnitt

$$\sigma_- = \text{const } (E^3/\Theta^3) [1 + f(T/E)] \quad (4)$$

klein ist. Somit ist der Anstieg des gesamten Streuquerschnittes mit fallender Neutronenenergie im subthermischen Bereich hauptsächlich durch den Anstieg des Beschleunigungsquerschnittes bedingt.

Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Anteile ist folgendermaßen zu verstehen: σ_0 nimmt entsprechend Gl. (1) und (1a) mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme ist im Bereich subthermischer Energien für $E \ll k\Theta$ geringfügig. σ ändert sich ebenfalls wenig gemäß Gl. (4), da das zweite Glied klein ist. Die Änderung des totalen Wirkungsquerschnitts mit der Temperatur ist somit hauptsächlich durch σ_+ [Gl. (3)] bedingt.

Benzol ist hauptsächlich wegen des verschwindend kleinen Dipolmomentes seiner Moleküle¹⁸ im flüssigen Zustand wenig assoziiert, die Ameisensäure nimmt in bezug auf Assoziation zwischen Wasser und Benzol die Mittelstellung ein¹⁹. Die nur sehr geringen Unterschiede in der Steigung der Kurven für den Temperaturverlauf der Wirkungsquerschnitte von H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 weisen darauf hin, daß bei Wasser offensichtlich mit steigender Temperatur nur eine mäßige Komplex-Dissoziation und Änderung der Rotationsbehinderung auftritt. Tatsächlich ist Wasser nach dem Euckenschen Modell²⁰ auch am Siedepunkt noch zum großen Teil in Molekülkomplexen assoziiert, was eine starke Rotationsbehinderung bewirkt. Ebenso tritt bei der inelastischen Streuung von kalten Neutronen an Wasser mit steigender Temperatur zwischen 20° C und 93° C keine Verschiebung des Torsionsbandes auf¹⁴, was auf eine geringe Änderung der Rotationsbehinderung schließen läßt.

Beim *Schmelzvorgang* nimmt nach c) die Debye-Temperatur ab. Die Schwingungen werden folglich höher angeregt; das bewirkt ein Anwachsen der inelastischen Streuquerschnitte σ_+ und σ_- . Ein Teil der Zunahme kann auch der geringen Abnahme der Energie der behinderten Rotation und der damit verbundenen erhöhten thermischen Anregung dieses Energiezustandes zugeordnet werden. Gleichzeitig bewirkt die

¹⁸ ANS, I. D., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemie und Physik, S. 132. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.

¹⁹ FRENKEL, J.: Kinetic Theory of Liquids. New York 1946.

²⁰ EUCKEN, A.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Nr. 2, 38 (1946).

Abnahme des Debye-Waller-Faktors mit abnehmendem Θ eine Erniedrigung des elastischen Streuquerschnitts. Diese ist aber klein, da bei den subthermischen Energien der Debye-Waller-Faktor e^{-2W} für $E = E'$ nahezu 1 ist [s. Gl. (1)]. Demnach ist die sprunghafte Zunahme des totalen Wirkungsquerschnitts am Schmelzpunkt bei subthermischen Neutronenenergien vornehmlich durch das Anwachsen des Beschleunigungsquerschnitts bedingt. Bei der Neutronenenergie von $36 \cdot 10^{-3}$ eV ist am Schmelzpunkt kein Sprung des Wirkungsquerschnitts mehr zu beobachten. Demnach wird bei dieser Energie das Anwachsen des inelastischen Streuquerschnitts durch die Abnahme des elastischen Streuquerschnitts offenbar gerade kompensiert. Von allen untersuchten Substanzen ist die Stufe bei Benzol am größten, wahrscheinlich deshalb, weil bei Benzol die Kristallstruktur der festen Phase beim Schmelzvorgang infolge des kleinen Dipolmoments der Moleküle weitgehend aufgelöst wird.

Für Wasser und Eis wurde aus der Änderung des Wirkungsquerschnitts am Schmelzpunkt die Debye-Temperatur nach den Formeln für die Wirkungsquerschnitte nach KOTHARI und SINGWI¹⁷ berechnet. Es ergab sich für die effektive Debye-Temperaturen

$$\Theta(\text{Eis}) = 280 \pm 10^\circ \text{ K} \text{ bzw. } \Theta(\text{Wasser}) = 160 \pm 10^\circ \text{ K}.$$

Der Fehler folgt aus der Abweichung der Ergebnisse für verschiedene Neutronenenergien. Die Diskrepanz gegenüber den eingangs angeführten Werten für Θ rührt wahrscheinlich davon her, daß in den bei uns verwendeten Formeln die Torsionsschwingungen nicht berücksichtigt sind.

Am *Siedepunkt* tritt bei allen betrachteten Substanzen eine sprunghafte Abnahme des Streuquerschnittes auf; die relative Stufenhöhe nimmt mit steigender Neutronenenergie zu. Da die Siedetemperatur des Wassers viel größer als seine Debye-Temperatur ist, wird der Debye-Waller-Faktor e^{-2W} am Siedepunkt sehr klein. Unter diesen Umständen können die Moleküle in der Flüssigkeit hinsichtlich der Translation wie im Dampf als frei behandelt werden. Die Rotationsbewegung hingegen erleidet beim Verdampfen eine beträchtliche Änderung: In der Flüssigkeit ist sie stark behindert, während sie im Dampf völlig frei ist. Damit ist in der Flüssigkeit die wirksame Masse $M = 18$, weil bei einem Stoß am Proton praktisch nur dem Molekülschwerpunkt Impuls mitgeteilt wird. Beim Stoß am freien Molekül wird das zweite Proton *um* den Schwerpunkt mitgedreht; in diesem Falle ist, wie man zeigen kann, $M = 2^2$. Diese Änderung wirkt sich auf den Faktor $(M/M + 1)^2$ aus, welchem der Streuquerschnitt proportional ist. Damit ergibt sich beim Verdampfen eine Abnahme des Streuquerschnittes [Änderung von

²¹ KRIEGER, T. I., u. M. S. NELKIN: KAPL-1597.

$(M/M+1)^2$ um einen Faktor 0,5]. Bei der Ameisensäure beträgt die Änderung $(M/M+1)^2$ nur einen Faktor 0,8. Beim Benzol ist der Massenfaktor sowohl in der flüssigen als auch in der dampfförmigen Phase sehr nahe an 1, so daß die Stufe am Siedepunkt besonders klein ist.

Für den Temperaturverlauf des Wirkungsquerschnitts von Wasserdampf bei 36 meV ergibt die Theorie von KRIEGER und NELKIN²¹, welche bei dieser Neutronenenergie gültig sein sollte, eine beträchtliche Abweichung vom Experiment (Fig. 4). Ebenso führt eine quantenmechanische Berechnung²² des Wasserdampfwirkungsquerschnitts bei $0,6 \cdot 10^{-3}$ eV und 300° K, wobei (im Gegensatz zu²¹) die exakten Rotator-Wellenfunktionen betrachtet werden, die translatorische thermische Bewegung der Moleküle aber vernachlässigt wird, zu einem Wert von 290 barn, welcher ebenfalls höher als der den Experimenten extrapolierte Wert ist. Diese Diskrepanz ist nicht geklärt.

Mein Dank gilt Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn T. SPRINGER für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Hinweise und Diskussionen, ferner danke ich Herrn G. GÖSSMANN für wertvolle theoretische Besprechungen.

²² KHUBCHANDANI, P.G., and A. RAHMAN: J. Nucl. Energy A **11**, 89 (1960).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zum Widerstandsverhalten sehr dünner Wismutschichten, insbesondere bei der Adsorption von Sauerstoff

Von

WERNER ORT

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. März 1961)

Ein Verfahren zur Herstellung besonders gasarmer dünner Schichten im Höchstvakuum wird angegeben. Es eignet sich für Metalle, die schon unterhalb von etwa 800°C ausreichend verdampfen. Hiernach bei 140°K hergestellte Wismutschichten zeigen bei der Adsorption von Sauerstoff Abnahmen ihres Widerstandes um bis zu sieben Zehnerpotenzen bei Ausgangswerten von etwa $10^{10}\Omega$. Die Erscheinung wird mit Elektrizitätsleitung durch Tunneleffekt zwischen einzelnen Metallinseln erklärbar. Bei Zimmertemperatur aufgedampfte, nicht zu dicke Schichten liefern bei Sauerstoffadsorption ebenfalls noch erhebliche Widerstandsabnahmen. Daneben treten auch spontane Widerstandsschwankungen auf, die mit Schichtveränderungen in Verbindung gebracht werden.

I. Einleitung

Immer häufiger untersucht man dünne Schichten in Rezipienten, die mit den Methoden der Ultrahochvakuumtechnik evakuiert werden. Dies bedeutet aber nur dann einen echten Fortschritt zur reinen Schicht, deren Struktur und Oberfläche nebst allen damit zusammenhängenden Eigenschaften nicht mehr in unkontrollierbarer Weise vom Restgas beeinflusst sind, wenn man während des Aufdampfens den Endvakuumdruck aufrecht erhalten kann. Dazu muß man vor dem Aufdampfen den Verdampfungssofen sehr gut ausheizen, das Material am besten destillieren. Im folgenden wird eine Anordnung beschrieben, die diese Arbeitsgänge unmittelbar in der Versuchsanordnung auszuführen gestattet.

Gerade bei sehr dünnen Aufdampfschichten, besonders auch bei unzusammenhängenden Inseln, hat man einen sehr großen Einfluß adsorbierender Gase auf das Leitungsverhalten der Schicht zu erwarten, insbesondere wenn die Oberfläche zuvor, wenigstens zum größten Teil, rein ist. Als erste Anwendung des neuen Herstellungsverfahrens wird hier die Änderung des elektrischen Widerstandes von Wismutinselschichten bei der Adsorption von Sauerstoff untersucht. Es ergaben sich dabei ganz erstaunlich große Effekte, obwohl die angewandten Sauerstoffdrucke kleiner als einige 10^{-4} Torr waren.

II. Die Aufdampfanordnung

Das Ziel, Material und Ofen vor dem Aufdampfen der Schicht möglichst gut zu entgasen, wird durch die Verwendung zweier getrennter Öfen erreicht, wie dies Fig. 1 zeigt.

Beide werden durch die Wärmestrahlung von Wolframglühdrähten geheizt. Der Wismutvorrat befindet sich anfänglich in Teil I. So ist es möglich, daß zunächst Teil II relativ schnell und gründlich bei der höchsten erreichbaren Temperatur ausgeheizt werden kann. Erst dann wird das Öfchen I so langsam hochgeheizt, daß der Druck im Rezipienten 10^{-6} Torr nicht übersteigt, um Teil II möglichst nicht wieder mit Gas zu belegen. Das kleine Loch L in der Wandung des Vorratsröhrchens b verhindert, daß Metalltropfen von dem entweichenden Gas aus dem Röhrchen gedrückt werden. Nach dem Überdampfen wartet man, bis wieder Endvakuum erreicht ist. Dann wird

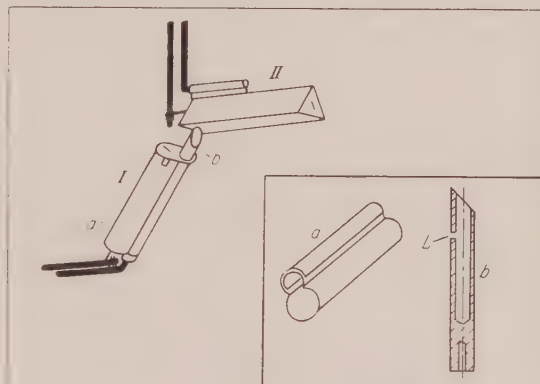


Fig. 1. Die Destillier- und Aufdampfanordnung

der Heizdraht von Öfchen II durch kurzzeitiges, starkes Glühen von inzwischen adsorbiertem Gas befreit. Bis zu diesem Zeitpunkt muß der Schichtträger durch eine Blende geschützt bleiben. Dampft man jetzt die eigentliche Schicht auf, so steigt der Druck im Rezipienten nicht an, wenn vorher sorgfältig gearbeitet wurde*.

III. Versuchsanordnung und Durchführung

Fig. 2 zeigt schematisch den ausheizbaren Teil der UHV-Apparatur. Evakuiert wurde mit zwei hintereinandergeschalteten Hg-Diffusionspumpen. Da die an die Apparatur angeschmolzene Pumpe Q 13 nur die geringe Saugleistung von 3 Liter sec^{-1} hat, benutzten wir zusätzlich eine Ionen-Getterpumpe. Meist wurde nur mit Titan gegettert und das Ionisierungssystem der Pumpe nicht betrieben.

Der Sauerstoff wurde mittels Diffusion durch ein Silberröhrchen eingelassen. Nach massenspektroskopischen Untersuchungen¹ erhält man

* Für höher schmelzende Metalle müßte man die Anordnung abändern, vor allem die Heizleistung steigern (Elektronenbombardement).

¹ WHETTEN, N.R., and J.R. YOUNG: Rev. Sci. Instrum. **30**, 472 (1959).

so sehr reines Gas, das man zudem in kleinsten Mengen gut dosieren kann. In dem das Röhrchen umgebenden Außenraum wurde der nötige

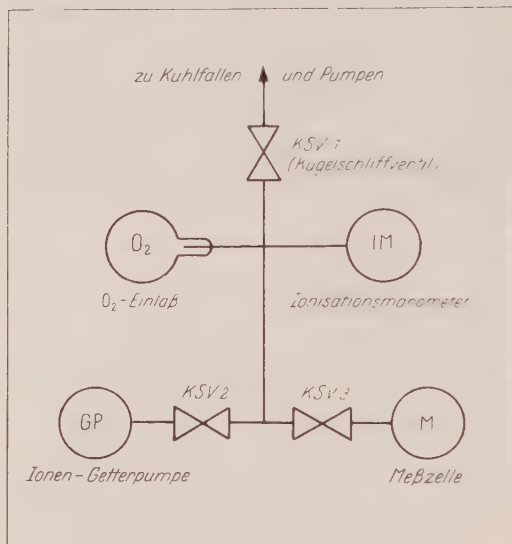


Fig. 2. Die Ausheizzone der Apparatur

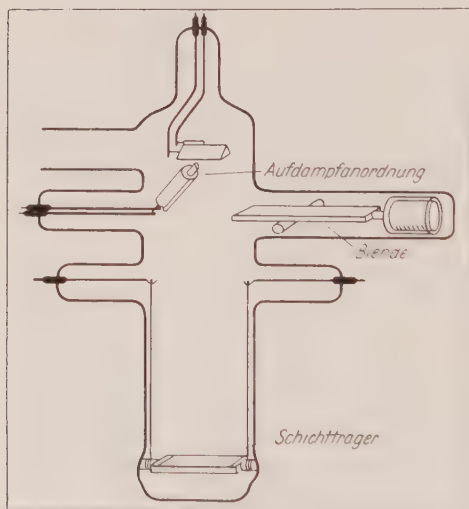


Fig. 3. Die Meßzelle

Sauerstoffvorrat durch Erhitzen von KMnO_4 gewonnen. Der Druck betrug hier etwa 10 Torr. Das Röhrchen wurde wie alle anderen Metallteile im Rezipienten, insbesondere die, die während des eigentlichen Versuchs erhitzt werden müssen, zuvor gründlich ausgeheizt.

Fig. 3 zeigt die eigentliche Meßzelle. In ihrem oberen Teil befindet sich die bereits geschilderte Aufdampfungsanordnung. Der Schichtträger, ein rechteckiges Duranglasplättchen, ist an seinen Schmalseiten mittels kurzer Glasstäbe an den unteren Rohrfortsatz angeschmolzen. Als Kontakte dienen aufgedampfte Silberstreifen, die freie Fläche (Schichtfläche) beträgt $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$.

Gereinigt und geglättet wurde der Träger durch Abwaschen mit Alkohol und nachfolgendem Erhitzen mit einer spitzen Flamme über den Erweichungspunkt des Glases.

15 min vor dem Aufdampfen jeder Schicht wurde mit dem Kühlen des Trägers durch flüssige Luft begonnen. Nach dieser Zeit hatte er sich auf etwa 140° K abgekühlt.

Unmittelbar gemessen und mittels eines Schreibers registriert wurde der Strom durch die Schicht bei konstanter Spannung.

IV. Versuchsergebnisse bei tiefen Kondensationstemperaturen

Ein charakteristisches Beispiel des Widerstandsverhaltens bei Sauerstoffeinfluß gibt die Fig. 4 wieder. Über der Zeit ist im oberen Teilbild der Schichtwiderstand, im unteren der am Ionisationsmanometer *IM* (Fig. 2) gemessene Druck aufgetragen. Am Ort der Schicht ist dieser sicher kleiner, da die ungewollt bedampften Wände der Meßzelle ständig Gas aufzehren. Zum

Zeitpunkt *A* ist der Aufdampfvorgang beendet. Danach strebt der Widerstand stets — bei anderen Versuchen deutlicher erkennbar als hier — gegen einen etwas größeren Grenzwert. Bei *B* und abermals bei *C* werden beschränkte Sauerstoffmengen, die zuvor in dem Raum zwischen den Kugelschiffventilen KSV 1, 2, 3 angesammelt waren, durch Öffnen von KSV 3 zugelassen und bewirken jeweils anfänglich sehr steile, dann langsamere Widerstandsabnahmen auf neue Endwerte. Bei geöffnetem Ventil KSV 3 wird dann von *D* ab das Diffusionsröhrchen ständig beheizt

und läßt kontinuierlich Gas ein. Dabei sinkt der Widerstand nochmals um mehr als drei Zehnerpotenzen ab. Zum Zeitpunkt *E* wird die Gaszugabe durch das Silberrohrchen beendet. Bei *F* wird alles Gas wieder abgepumpt, bei *G* die Kühlung entfernt, bei *H* noch einmal angesetzt und bei *I* endgültig fortgenommen. Zu Beginn der Erwärmung zeigen die Schichten also nochmals eine merkliche Abnahme des Widerstands, die dann allerdings in steilen Anstieg übergeht.

Andere Schichten mit ähnlich großen Ausgangswiderständen zeigen analoges Verhalten. Pumpt man im Gegensatz zu oben den Sauerstoff nicht ab, so erhält man beim Erwärmen der Schicht ein noch viel

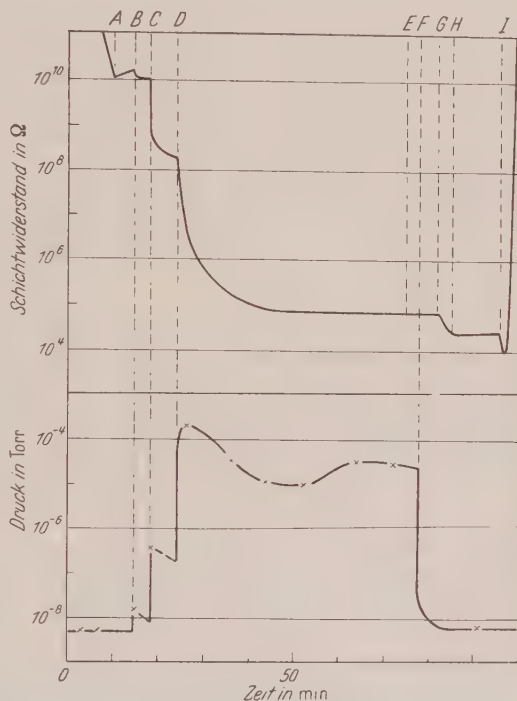


Fig. 4. Sauerstoffdruck und elektrischer Widerstand einer auf Duranglas bei etwa 140°K aufgedampften Wismutschicht

stärkeres Absinken des Widerstandes, mitunter bis auf weniger als $10^3 \Omega$. Insgesamt wurden Widerstandsabnahmen um etwa sieben Zehnerpotenzen beobachtet.

Fig. 5 zeigt einen Kontrollversuch, bei dem kein Sauerstoff zugegen war. Bei Zeitpunkt A ist wieder der Aufdampfvorgang beendet, bei

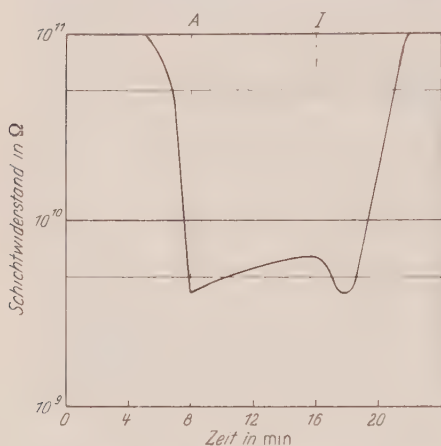


Fig. 5. Widerstandsverhalten während und nach dem Aufdampfen und beim Erwärmen einer sehr dünnen, bei 140°K aufgedampften Bi-Schicht, wenn kein O_2 zugegeben wird. Der Druck während des ganzen Versuchs war kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ Torr

I wird die Kühlung entfernt. Wie man sieht, fällt die Widerstandsabnahme hierbei sehr klein aus.

Bei allen diesen sehr dünnen, bei 140°K kondensierten Schichten durchläuft der Widerstand während des Erwärmens ein Minimum und nimmt dann Werte größer als $10^{12} \Omega$ an.

V. Schichtstruktur

Für das Leitungsverhalten ist die Struktur der Schichten von fundamentaler Bedeutung. Sie wird bestimmt durch die Vorgänge beim Schichtwachstum, die unter anderem stark von der Temperatur des Trägers abhängen. Eine zusammenfassende Darstellung

über diese Dinge findet sich bei H. MAYER². Aus einer Vielzahl von elektronenmikroskopischen Beobachtungen weiß man, daß sehr dünne Metallschichten im allgemeinen aus voneinander isoliert auf dem Träger sitzenden tröpfchenförmigen Inseln bestehen. Diese bilden sich infolge der Oberflächenwanderung, auch wenn die Temperatur des Trägers weit unter dem Schmelzpunkt des Metalls liegt. So erhielt EULER bei Zimmertemperatur kugelförmige Goldinseln auf Zaponlackfolien³.

Nach E. ARMI⁴ reißen andererseits dünnste homogene Bleischichten, die bei Heliumtemperatur entstanden, bereits beim Erwärmen auf 140°K auf. Auch dieser Vorgang ist als eine Oberflächenwanderung von Bleiatomen über das eigene Gitter und den Träger zu verstehen.

T. FUKUROI⁵ dampfte Schichten aus Cadmium und Zink auf Quarzträger von 90°K . Bis zu „Dicken“ von 40 bzw. 70 \AA konnte keine

² MAYER, H.: Physik dünner Schichten (II). Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft 1955.

³ EULER, J.: Z. Physik **137**, 318 (1954).

⁴ ARMI, E.: Phys. Rev. **63**, 451 (1943).

⁵ FUKUROI, T.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **32**, 187 (1937).

elektrische Leitfähigkeit der Schichten beobachtet werden. Jedoch zeigten sie bereits bei wesentlich kleineren Dicken Photoleitfähigkeit mit einer langwelligen Grenze, die der für den äußeren lichtelektrischen Effekt entspricht. Dies erklärt FUKUROI damit, daß sich auch hier zunächst Inseln bilden. Die Photoelektronen wandern dann infolge der anliegenden Spannung als Photostrom von Insel zu Insel.

Aus den Untersuchungen von N. MOSTOVETCH⁶ folgt, daß zwischen den Schmelzpunkten von Metallen und den Aktivierungsenergien der für den Platzwechsel notwendigen Oberflächenwanderung ein enger Zusammenhang besteht. Bei niedrigen Schmelztemperaturen hat man kleine Aktivierungsenergien, also Wanderung bei tiefen Temperaturen.

Da die Schmelztemperaturen von Blei, Cadmium und Zink größer sind als die des Wismuts und unsere Trägertemperatur über der von FUKUROI lag, müssen wir auch in unserem Fall im Anfangsstadium des Schichtwachstums mit Inselbildung rechnen. Auch das ganze Verhalten unserer Schichten deutet auf eine solche Struktur.

VI. Leitungsmechanismus von Inseln

Inseln, die noch keine durchgehenden Strombahnen gebildet haben, können bei tiefen Temperaturen eine geringe Leitfähigkeit nur dadurch besitzen, daß Elektronen infolge Tunneleffekt von einer Insel zur Nachbarinsel gelangen. Dieser wird allerdings erst dann merklich, wenn sie sich fast berühren.

Verschiedentlich wurde vorgeschlagen, hier die Holmsche Kontakttheorie^{7,8} anzuwenden, die im wesentlichen eine Verfeinerung der Theorie des Tunneleffekts zwischen planparallelen, ideal ebenen Metalloberflächen im Abstand einiger Atomdurchmesser ist⁹. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in¹⁰.

Die Kontakttheorie liefert einen flächenspezifischen Widerstand ϱ_F . Nimmt man als einfachste Näherung eine rechteckige Potentialschwelle zwischen den Metallflächen an, so wird

$$\varrho_F = \frac{\hbar^2 d}{e^2 \sqrt{2m\Phi}} \cdot e^{\frac{4\pi}{\hbar} d \sqrt{2m\Phi}}$$

d = Abstand zwischen den ebenen Oberflächen, Φ = Austrittsarbeit.

⁶ MOSTOVETCH, N.: Ann. Phys. **8**, 61 (1953).

⁷ HOLM, R., u. B. KIRSCHSTEIN: Z. techn. Phys. **16**, 488 (1935).

⁸ HOLM, R.: Electric Contacts Handbook. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

⁹ SOMMERFELD, A., und H. BETHE: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, S. 333. 1933.

¹⁰ BLANC-LAPIERRE, A., et M. PERROT: Conductibilité électrique des lames métalliques minces. Paris: Gauthier-Villars 1954.

Will man daraus den Widerstand von Inseln berechnen, so muß man Annahmen über die Anordnung der Inseln machen und die effektive Kontaktfläche zwischen benachbarten Inseln kennen. NOSSEK¹¹ erhält für Kaliuminselschichten monoatomarer Dicke bereits mit der groben Vereinfachung, alle Inseln seien gleich groß und regelmäßig angeordnet, ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Messungen. Auch wir wollen diese Annahme machen. Der Widerstand einer Schicht der Länge l und Breite b ergibt sich dann durch Parallel- und Hintereinanderschalten aller Übergangswiderstände R_e zu $R = \frac{l}{b} R_e$. Der Widerstandsbeitrag der Inseln selbst ist vernachlässigbar.

Wie aus dem Minimalwiderstand unserer Schichten folgt, müssen die Inseln senkrecht zur Schicht mindestens einige Atomlagen dick sein. Wir nehmen an, es handle sich um lauter Halbkugeln. Denn nach STRANSKI¹² entstehen auch an festen Metallkriställchen runde Formen, wenn die Kondensationstemperatur nicht zu weit unter deren Schmelzpunkt liegt, und dieser ist bei so kleinen Tröpfchen tatsächlich stark erniedrigt.

Integriert man über die Beiträge zur Leitfähigkeit verschieden weit entfernter Flächenelemente zweier solcher Halbkugeln, so erhält man als Übergangswiderstand

$$R_e = \frac{2F}{F} = 8 \frac{h}{e^2} \frac{d_0}{r} \left(\frac{4\pi}{d_0} \right)^{2m\Phi},$$

wobei r den Kugelradius, d_0 den Minimalabstand zwischen zwei Inseln und F die effektive Kontaktfläche bedeutet.

Nach vielen Erfahrungen (Tabelle 16 in ²) darf man annehmen, daß der Inselradius r im Bereich zwischen 50 und 500 Å zu suchen sein wird. Fig. 6 zeigt, daß der Übergangswiderstand nur wenig von r abhängt. Wie man aus ihr weiter ersieht, kann die infolge der Sauerstoffadsorption verringerte Austrittsarbeit die von uns gefundene Widerstandsabnahme lange nicht erklären. Denn die Änderung der Austrittsarbeit allein liefert jeweils nur eine Widerstandssenkung um weniger als eine Zehnerpotenz, während bei den Versuchen Abnahmen um mehrere Zehnerpotenzen vorkamen. Es bleibt daher nur möglich anzunehmen, daß der Inselabstand, d. h. die Breite der Potentialschwelle, von etwa 10 Å auf 4 Å abnimmt. Ob dies von einer monoatomaren Schicht chemisorbierten Sauerstoffs herrührt oder ob an der Oberfläche der Adsorption eine Oxydation mit tiefergreifenden Umordnungen folgt, bleibe dahingestellt. Auffällig ist jedenfalls, daß die Abstandsabnahme gerade zwei Moleküldurchmessern entspricht.

¹¹ NOSSEK, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955).

¹² STRANSKI, I. N.: Z. Physik **119**, 22 (1942).

Die Widerstandszunahme unmittelbar nach dem Aufdampfen kann durch die Annahme verstanden werden, daß die Rauigkeit der einzelnen Inseloberflächen sich infolge Oberflächenwanderung noch etwas vermindert, wodurch die Inselabstände etwas größer werden.

Schon FRENKEL¹⁴ hat darauf hingewiesen, daß Insel-schichten mit Tunnelleitung einen negativen Temperaturkoeffizienten haben sollten, da sich die Metallinseln stärker ausdehnen als die Glasunterlage. Die bei Fig. 5 beobachtete Widerstandsabnahme zu Beginn des Erwärmen der Schicht ist wohl so zu erklären. Die viel größeren Abnahmen bei Anwesenheit von Sauerstoff bedeuten wohl eine mit wachsender Temperatur zunehmende Sauerstoffbelegung, die bereits von SUHRMANN und KEUNE¹⁵ nachgewiesen wurde. Das nachfolgende Anwachsen beim weiteren Erwärmen erfolgt offenbar dadurch, daß die kleineren Inseln verdampfen, wodurch die Entfernungen zwischen den Nachbarn größer werden.

Hiermit dürften alle beobachteten Effekte verständlich sein.

VII. Zimmertemperaturschichten

Auch bei Zimmertemperatur wurden einige Schichten aufgedampft. Die dünnsten mit etwa 30 k Ω zeigten ständig spontane Schwankungen des Widerstandes.

Fig. 7 zeigt das Verhalten einer solchen Schicht, wenn sie mit Sauerstoff belegt wird. Auch hier bewirkt er also eine Abnahme des Widerstandes. Die spontanen Schwankungen können auf verschiedene Weise

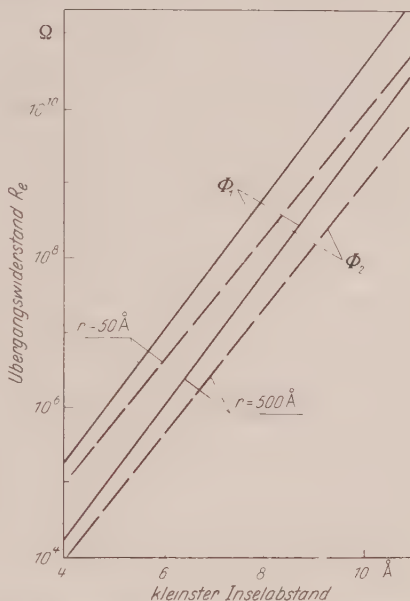


Fig. 6. Kontaktwiderstand zwischen zwei halbkugelförmigen Wismutinseln in Abhängigkeit vom Minimalabstand d_0 . Der Inselradius und die Austrittsarbeit sind Parameter. ($\Phi_1 = 4,3$ eV für eine reine, $\Phi_2 = 3,8$ eV für die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche¹³). Für $q\Phi$ wurde hier eine bessere Näherung nach HOLM⁴ verwendet

¹³ SUHRMANN, R., G. WEDLER u. E.-A. DIERK: Z. phys. Chem., N. F. **18**, 255 (1958).

¹⁴ FRENKEL, J.: Phys. Rev. **36**, 1064 (1930).

¹⁵ SUHRMANN, R., u. H. KEUNE: Z. Elektrochem. **60**, 898 (1956).

zustandekommen: Einmal wachsen die größeren Aggregate auf Kosten der kleineren¹⁶, da sie den kleineren Dampfdruck haben. Ferner kristallisieren anfänglich flüssige Tröpfchen, wenn sie eine kritische Größe erreichen. Hierbei dehnen sie sich etwas aus, weil bei Wismut die Dichte der Schmelze etwas größer ist als die des Kristalls. Durch derartige Vorgänge können in den Schichten Stromfäden abreißen oder auch neue entstehen, was sich in den Widerstandsschwankungen zu erkennen gibt. Diese sollten allmählich aufhören, wenn die kleineren Aggregate verdampft und nur noch größere, stabilere vorhanden sind. Dies wird auch

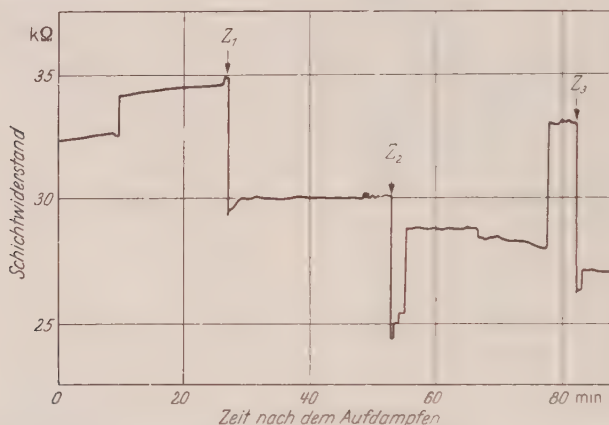


Fig. 7. Verhalten des elektrischen Widerstandes einer bei Zimmertemperatur aufgedampften Wismutschicht bei der Adsorption von Sauerstoff. Der Druck im Rezipienten beträgt anfänglich $5 \cdot 10^{-9}$ Torr, nach der ersten O_2 -Zugabe Z_1 $2 \cdot 10^{-7}$, nach Z_2 $8 \cdot 10^{-7}$ und nach Z_3 $2 \cdot 10^{-6}$ Torr

tatsächlich beobachtet. (Die Wärmeentwicklung in der Schicht beim Messen betrug nur etwa 10^{-4} W.)

Wenn auch hier oft eine Verminderung des Schichtwiderstandes bei der Sauerstoffbelegung auftritt, so muß man wohl annehmen, daß ein Teil der Leitfähigkeit noch von Tunnelübergängen herrührt.

Eine dickere Schicht (9 kΩ) zeigt keine spontanen Sprünge, weil die Teilbereiche größer und damit stabiler sind. Hier erfolgt nur eine geringe Zunahme des Widerstandes mit der Zeit. Belegt man diese Schicht mit O_2 , so nimmt der Widerstand etwas zu, ein Verhalten, das von dickeren Schichten bereits bekannt ist¹⁵.

Zusammenfassung

Durch Aufdampfen in zwei Schritten werden Wismutschichten von sehr geringem Gasgehalt erzeugt. Bei 140° K im Höchstvakuum auf Duranglas kondensierte Inseln mit Ausgangswiderständen von

¹⁶ WEGENER, H.: Z. Physik **139**, 464 (1954).

etwa $10^{10} \Omega$ zeigen eine Verringerung ihres elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von O_2 um vier bis fünf Zehnerpotenzen. Erwärmt man darauf die Schicht, ohne den Sauerstoff vorher abzupumpen, so fällt der Widerstand um weitere drei bis vier Zehnerpotenzen ab. Die angewandten Drucke waren durchweg kleiner als einige 10^{-4} Torr.

Die Leitfähigkeit solcher Inselnschichten entsteht durch Tunnelübergänge der Elektronen zwischen Nachbarinseln und durch metallische Leitung in den Inseln selbst. Bei der Adsorption von Sauerstoff wird die Breite des für den Tunneleffekt maßgeblichen Potentialwalls um bis zu zwei Sauerstoffmoleküldurchmesser vermindert.

Dünnere Zimmertemperaturschichten zeigen spontane Schwankungen des Widerstandes, die mit Veränderungen der Schichtstruktur in Verbindung gebracht werden. Bei der O_2 -Adsorption wird der Widerstand bei manchen Schichten verringert. Maßgeblich hierfür scheint der noch vorhandene Leitungsanteil durch Tunneleffekt. Bei dickeren Zimmertemperaturschichten findet man eine langsame Widerstandszunahme mit der Zeit, bei O_2 -Adsorption ebenfalls Widerstandszunahme.

Herrn Professor Dr. F. WOLF sowie Herrn Dr. L. FRITSCHÉ danke ich für viele klärende Diskussionen, Ratschläge und Unterstützung aller Art. Herr Glasbläser WITKOWSKI hat mir durch seine ständige Hilfsbereitschaft wertvolle Dienste geleistet. Der Forschungsgemeinschaft sowie der Firma Siemens & Halske, Karlsruhe, verdanken wir vielerlei Sachbeihilfen.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

Über die Energie-Impuls-Objekte des Gravitationsfeldes

Von

KARL KRAUS

(Eingegangen am 12. April 1961)

From translational invariance we have essentially two possibilities for energy-momentum-objects of gravitation: the pseudotensor found by EINSTEIN¹ and an object similar to that of MØLLER². We must prefer the latter not only because its more reasonable properties, but also from a more axiomatic point of view. A difference of our work from that of MØLLER and another ("purely canonical") formulation of the conservation theorem are pointed out.

1. Transformationen und Identitäten

Bei verschiedenen Verfassern (LUDWIG³, BERGMANN und SCHILLER⁴, JUST⁵) wurde ein Formalismus angegeben, wie man aus der allgemeinen Kovarianz einer Feldtheorie die (nach dem Theorem von E. NOETHER zu erwartenden) Identitäten zwischen gewissen Feldgrößen ableiten kann. Es ist in der Lorentz-invarianten Feldtheorie üblich, den aus der Invarianz gegen *Koordinaten-Translationen* folgenden Erhaltungssatz als *Energie-Impuls-Satz* zu deuten. Bemerkenswert ist aber, daß bis vor kurzem [MØLLER²] eine befriedigende Formulierung des Energie-Impuls-Satzes für die Einsteinsche Gravitationstheorie nicht bekannt war. Wir wollen zeigen, daß sich ein dem Mollerschen sehr ähnlicher Erhaltungssatz aus den genannten Prinzipien ergibt.

Man könnte sich sogar fragen, warum dieses Ergebnis nicht viel früher und auf dem hier beschrittenen Wege gefunden wurde. Tatsächlich steht unser Energie-Impuls-Objekt schon bei JUST⁵, wurde aber dort nicht näher untersucht. Andererseits benutzte BERGMANNs Mitarbeiter ZATKIS⁶ den Formalismus dazu, durch geschickte Umformung den Einsteinschen Pseudotensor (mit den bekannten un schönen Eigenschaften, s. BAUER⁷, SCHRÖDINGER⁸) wiederzugewinnen.

¹ EINSTEIN, A.: Ann. d. Phys. **49**, 769 (1916).

² MØLLER, C.: Ann. of Phys. **4**, 347 (1958). — Max-Planck-Festschrift, S. 139, Berlin 1958.

³ LUDWIG, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig 1951.

⁴ BERGMANN, P. G., and R. SCHILLER: Phys. Rev. **89**, 4 (1953).

⁵ JUST, K.: Z. Physik **147**, 493 (1955).

⁶ ZATKIS, N.: Phys. Rev. **81**, 1023 (1951).

⁷ BAUER, H.: Phys. Z. **19**, 163 (1918).

⁸ SCHRÖDINGER, E.: Phys. Z. **19**, 4 (1918).

Wir geben zunächst einige unmittelbar aus dem erwähnten Formalismus ableitbare Identitäten an. Ausgangspunkt sei eine Lagrange-Dichte

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}(y^k, y^k_{|\nu})$$

($y^k = \{\psi^i, g_{\alpha\beta}\}$, wenn ψ^i die materiellen, d.h. Nichtgravitationsfelder bezeichnet), die — wegen der allgemeinen Kovarianz der Theorie — von der Form

$$\mathfrak{L}(y^k, y^k_{|\mu}) = \mathfrak{R} - \mathfrak{S}^\nu(y^k, y^k_{|\mu})_{|\nu}$$

ist mit einer skalaren Dichte \mathfrak{R} . Dann folgen bei Gültigkeit der Gleichungen

$$\frac{\delta \mathfrak{L}}{\delta \psi^i} \equiv \frac{\hat{\epsilon} \mathfrak{L}}{\hat{\epsilon} \psi^i} - \left(\frac{\hat{\epsilon} \mathfrak{L}}{\hat{\epsilon} \psi^i_{|\nu}} \right)_{|\nu} = 0$$

aus der Invarianz von $\int \mathfrak{R} d^4x$ gegen Koordinatentransformationen eine Reihe von Identitäten, z.B.:

a) Wenn man die Koordinaten am Rande nicht ändert, ergibt sich die Bianchi-Identität

$$\mathfrak{L}^\alpha_{\nu|\alpha} - \frac{1}{2} \mathfrak{L}^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta|\nu} \equiv \mathfrak{L}^\alpha_{\nu;\alpha} = 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{L}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\delta \mathfrak{L}}{\delta g_{\alpha\beta}}. \quad (1)$$

b) Wenn man speziell konstante Translationen betrachtet, folgt für materielle Felder,

$$\mathfrak{S}^{(m)\nu} \equiv 0, \quad \mathfrak{L}^{(m)\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \mathfrak{T}^{\alpha\beta}; \quad (2a)$$

$$\mathfrak{Y}^{(m)\nu}_{|\nu} = 0 \quad \text{mit}^* \quad \mathfrak{Y}^{(m)\nu}_\mu = -\mathfrak{T}^\nu_\mu + \frac{\partial \mathfrak{L}^{(m)}}{\partial g_{\alpha\beta|\nu}} g_{\alpha\beta|\mu} + \frac{\partial \mathfrak{L}^{(m)}}{\partial \psi^i_{|\nu}} \psi^i_{|\mu} - \mathfrak{L}^{(m)} \delta^\nu_\mu; \quad (2)$$

und fürs Gravitationsfeld,

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}^{(g)}(g_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta|\nu}), \quad \mathfrak{L}^{(g)\alpha\beta} = -\frac{1}{2\kappa} \mathfrak{G}^{\alpha\beta}, \quad \mathfrak{S}^\nu = \mathfrak{S}^{(g)\nu}(g_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta|\nu}); \quad (3a)$$

$$\mathfrak{Y}^{(g)\nu}_{|\nu} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{Y}^{(g)\nu}_\mu = -\frac{1}{\kappa} \mathfrak{G}^\nu_\mu + \frac{\partial \mathfrak{L}^{(g)}}{\partial g_{\alpha\beta|\nu}} g_{\alpha\beta|\mu} + \mathfrak{S}^{(g)\nu}_{|\mu} - (\mathfrak{L}^{(g)} + \mathfrak{S}^{(g)\sigma}_{|\sigma}) \delta^\nu_\mu. \quad (3)$$

Allein aus der Translationsinvarianz leitet man bei *Abspaltung des Oberflächenterms* von $\int \mathfrak{R} d^4x$ fürs Gravitationsfeld auch ab

$$\tilde{\mathfrak{t}}^\nu_{\mu|\nu} = -\mathfrak{L}^{(g)\alpha\beta} g_{\alpha\beta|\mu} \quad \text{mit} \quad \tilde{\mathfrak{t}}^\nu_\mu = \frac{\partial \mathfrak{L}^{(g)}}{\partial g_{\alpha\beta|\nu}} g_{\alpha\beta|\mu} - \mathfrak{L}^{(g)} \delta^\nu_\mu, \quad (4)$$

mit (1), (3a)^{II} wird daraus

$$\tilde{\mathfrak{Y}}^{(g)\nu}_{|\nu} = 0 \quad \text{mit} \quad \tilde{\mathfrak{Y}}^{(g)\nu}_\mu = \tilde{\mathfrak{t}}^\nu_\mu - \frac{1}{\kappa} \mathfrak{G}^\nu_\mu. \quad (5)$$

* Über die Indizes i, k der Felder ist auch zu summieren.

Man verifiziert (5) auch leicht an Hand von (3), da

$$(\mathfrak{Y}_\mu^{(g)\nu} - \tilde{\mathfrak{Y}}_\mu^{(g)\nu})_{|\nu} = (\mathfrak{S}_{|\mu}^{(g)\nu} - \mathfrak{S}_{|\sigma}^{(g)\sigma} \delta_\mu^\nu)_{|\nu} \equiv 0,$$

was man bei der Ableitung von (4) auch benötigt.

Wir setzen ferner die Gleichungen des Gravitationsfeldes voraus:

$$\frac{\delta(\mathfrak{L}^{(m)} + \mathfrak{L}(g))}{\delta g_{\alpha\beta}} = 0, \quad \text{d.h.} \quad \mathfrak{G}^{\alpha\beta} = -\kappa \mathfrak{T}^{\alpha\beta}. \quad (6)$$

Dies sind die üblichen Einsteinschen Gleichungen, falls wir setzen:

$$\mathfrak{L}^{(g)} = \frac{1}{2\kappa} g^{\mu\nu} (\Gamma_{\mu\nu}^\alpha \Gamma_{\alpha\beta}^\beta - \Gamma_{\mu\beta}^\alpha \Gamma_{\nu\alpha}^\beta), \quad \mathfrak{S}^{(g)\nu} = \frac{1}{2\kappa} (g^{\nu\sigma} \Gamma_{\sigma\varrho}^\sigma - g^{\sigma\varrho} \Gamma_{\sigma\varrho}^\nu). \quad (7)$$

2. Energie-Impuls-Objekte

Mit (6) folgt aus (3):

$$(\mathfrak{T}_\mu^\nu + \mathfrak{t}_\mu^\nu)_{|\nu} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{t}_\mu^\nu = \tilde{\mathfrak{t}}_\mu^\nu + \mathfrak{S}_{|\mu}^\nu - \mathfrak{S}_{|\sigma}^\sigma \delta_\mu^\nu, \quad (8)$$

dagegen aus (5):

$$(\mathfrak{T}_\mu^\nu + \tilde{\mathfrak{t}}_\mu^\nu)_{|\nu} = 0. \quad (9)$$

Wir finden also *genau zwei* Erhaltungssätze, die sich aus der Translationsinvarianz ergeben und mithin als Energie-Impuls-Satz gedeutet werden können. Der Art der Herleitung nach ist wohl (8) zu bevorzugen, da sich (3) neben einer ganzen Reihe anderer Identitäten [etwa (1)] aus der *allgemeinen Kovarianz* der Theorie ergibt, während (5) aus der *Translationsinvarianz allein* folgt, wobei man *außerdem* (1) benötigt, aber nicht mit erhält.

Zwar hat JUST⁵ darauf hingewiesen, daß der zu (3) führende Formalismus das $\mathfrak{Y}_\mu^{(g)\nu}$ nur bis auf einen divergenzfreien Summanden festlegt, und aus dieser Freiheit den Schluß gezogen, daß sich auf diesem Wege ein Energie-Impuls-Objekt überhaupt nicht festlegen läßt. Wenn wir aber nicht wie dort eine spezielle Theorie betrachten, d.h. *nicht* die spezielle Gestalt (7) von \mathfrak{L} und \mathfrak{S}^ν kennen, haben wir als die *einfachsten* möglichen *zwei* divergenzfreie Ausdrücke, nämlich

$$\mathfrak{s}_\mu^\nu = \mathfrak{S}_{|\mu}^\nu - \mathfrak{S}_{|\sigma}^\sigma \delta_\mu^\nu \quad \text{und} \quad \mathfrak{r}_\mu^\nu = \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \psi_{|\nu}} \right)^{[\varrho\nu]} \psi_{|\varrho} \right\}_{|\nu},$$

zur Verfügung. Die erstgenannte Freiheit ist nun tatsächlich in der Herleitung von (4) ausgenutzt, was man in Gl. (8) auch erkennt. (So erklärt sich das Ergebnis von ZATSKIS⁶.)

Es wäre also schlimmstenfalls neben $\tilde{\mathfrak{t}}_\mu^\nu$ und \mathfrak{t}_μ^ν ein Pseudotensor der Gestalt

$$\mathfrak{t}_\mu^{*\nu} = \tilde{\mathfrak{t}}_\mu^\nu + \alpha \cdot \mathfrak{s}_\mu^\nu + \beta \cdot \mathfrak{r}_\mu^\nu \quad (\alpha, \beta = \text{const})$$

als Energie-Impuls-Objekt möglich, *ohne* daß wir die Theorie mit (7) näher spezialisieren; man erhielte dann einen Erhaltungssatz

$$(\mathfrak{T}_\mu^\nu + \mathfrak{t}_\mu^{*\nu})_{|\nu} = 0.$$

Damit sind die einfachen Möglichkeiten einer *allgemeinen Theorie* erschöpft; aus Gründen einer möglichst willkürfreien Herleitbarkeit des Erhaltungssatzes möchten wir aber nur $\beta = 0$ und $\alpha = 0$ oder 1 , also nur die oben angegebenen Objekte, zur Konkurrenz zulassen*.

Man erkennt nun mit (4)¹¹ in (9) sofort den Einsteinschen Erhaltungssatz. Andererseits hat JUST⁵ (1955) für (8) das „Superpotential“

$$u_{\mu}^{\nu e} = \frac{1-g}{2\kappa} g_{\mu\lambda} (g^{\nu\lambda|e} - g^{e\lambda|\nu}) = -u_{\mu}^e$$

mit

$$u_{\mu|e}^{\nu e} = \mathfrak{T}_{\mu}^{\nu} + t_{\mu}^{\nu}$$

hergeleitet. Bis auf einen Faktor $\frac{1}{2}$ stimmt dieses Superpotential mit dem von MÖLLER² (1958) angegebenen überein, das Energie-Impuls-Objekt t_{μ}^{ν} der Gravitation besitzt also alle dort ausführlich beschriebenen, sehr vernünftigen Eigenschaften.

Nur die Gesamtenergie

$$\int (\mathfrak{T}_0^0 + t_0^0) dV \quad (10)$$

abgeschlossener Systeme, die bei MÖLLER gleich der gravitierenden** Masse des Systems ist, wird hier nur halb so groß. Wir dürfen diesen Faktor $\frac{1}{2}$ keineswegs „wegdefinieren“, wenn wir verlangen, daß sich die Energie des Gravitationsfeldes t_0^0 und die des Materiefeldes \mathfrak{T}_0^0 einfach additiv zur Gesamtenergie zusammensetzen. Das \mathfrak{T}_0^0 ist ja wohldefiniert, und wir könnten höchstens durch die Ersetzung von t_{μ}^{ν} durch

$$t_{\mu}^{\nu} - 2t_{\mu}^{\nu} + \mathfrak{T}_{\mu}^{\nu}$$

den Materieanteil außerdem in einen neuen „Gravitationsanteil“ t_{μ}^{ν} hineinschuggeln. Genau dies wird von MÖLLER — nicht so direkt, sondern durch Umformung des zu (9) führenden Superpotentials [v. FREUD⁹] — getan und ist sicher *unzulässig*. Es ist aber auch *unnötig*, daß (10) gerade die gravitierende Masse liefert. Mit der lokal und manchmal [SCHRÖDINGER⁸] auch überall wegtransformierbaren (aber schon wegen der *lokalen* Wegtransformierbarkeit unschönen) Einsteinschen Energiedichte \tilde{t}_{μ}^{ν} an Stelle von t_{μ}^{ν} wäre das plausibel, während jetzt ein nirgends wegtransformierbarer *negativer* Beitrag der Gravitation zur Gesamtenergie zu erwarten ist. Diese negative Energie erzeugt bei uns den Faktor $\frac{1}{2}$, während sie bei MÖLLER fehlt.

* Anmerkung bei der Korrektur. Auch das Objekt mit $\alpha = \beta = 1$ läßt sich sehr einfach herleiten, ist aber hier — wegen $r_{\mu}^{\nu} = 0$ fürs Gravitationsfeld — mit t_{μ}^{ν} identisch.

** d.h. die asymptotische Schwarzschild-Lösung bestimmenden

⁹ FREUD, PH. V.: Ann. of Math. **40**, 417 (1939).

Eine andere und — wie zu erwarten — symmetrischere Form des Energie-Impuls-Satzes können wir ableiten, wenn wir nach (2) den symmetrischen Materietensor \mathfrak{T}_μ^ν durch den „kanonischen“ ersetzen; wir erhalten dann aus (8) mit (4)^{II}

$$\mathbf{T}_{\mu|\nu}^\nu = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{T}_\mu^\nu = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial y_{|\nu}^k} y_{|\mu}^k + \mathfrak{S}_{|\mu}^\nu - (\mathfrak{L} + \mathfrak{S}_{|\sigma}^\sigma) \delta_\mu^\nu. \quad (11)$$

Hierbei ist $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}^{(m)} + \mathfrak{L}^{(g)}$ die Gesamt-Lagrange-Funktion, und y^k faßt wieder die materiellen Felder ψ^i und das Gravitationsfeld $g_{\alpha\beta}$ zusammen.

Diese Formulierung ist konsequenter als (8), weil sie auch die zu (2) führende allgemeine Kovarianz der *materiellen* Felder enthält, und sei als „rein kanonische Darstellung“ der „gemischten Darstellung“ (8) gegenübergestellt. Sie ergibt sich formal genau wie (2) oder (3), wenn man überall \mathfrak{L} statt $\mathfrak{L}^{(m)}$ bzw. $\mathfrak{L}^{(g)}$ verwendet und $\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial y^k} = 0$ berücksichtigt. Man kann beweisen, daß für räumlich lokalisierte Materiefelder zu (8) und (11) derselbe integrale Erhaltungssatz gehört.

Herrn Dr. JUST danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule,
Hannover

Das Mikrofeld im Plasma

Von

K. HUNGER und R. W. LARENZ

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 25. März 1961)

By taking full account of the Coulomb interaction and energy conservation, the probability distribution of the electric and magnetic microfield in an ionized gas is calculated. It results a Gaussian distribution instead of the hitherto used Holtsmark function and its variants which exhibit certain deficiencies. The mean square electric field is found to be proportional to the temperature, in analogy to the Nyquist formula. The probability of finding an atomic charge in the vicinity of another is established. With this, the time correlation function of the microfield and an average of the correlation time is deduced. Applications to the theory of transport phenomena and spectral line broadening are briefly discussed.

Einleitung

Im Jahre 1919 hat HOLTSMARK¹ das Problem der Wahrscheinlichkeitsverteilung des elektrischen Feldes \mathcal{E} , die sich an einem herausgegriffenen Ort infolge der Überlagerung der Einzelfelder der statistisch verteilten, d. h. durch keinerlei Wechselwirkung miteinander korrelierten Ladungsträger einstellt, gelöst. In neuerer Zeit ist das Problem der Feldverteilung in mehreren Arbeiten²⁻⁷ wieder aufgegriffen worden, wobei versucht wurde, die Wechselwirkung der Ladungen im Plasma zu berücksichtigen. Entsprechend dem Näherungscharakter dieser Untersuchungen lassen sich die neuen Feldverteilungen (z. B. ECKER³) durch Korrekturglieder zur Holtsmark-Verteilung darstellen. Allen diesen Verteilungen $W(\mathcal{E})$, wie der Holtsmark-Verteilung selbst, ist eine Eigenschaft gemeinsam, nämlich daß das mittlere Feldstärkenquadrat $\overline{\mathcal{E}^2} = \int \mathcal{E}^2 W(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ nicht existiert. Als Maß für die beobachtbare elektrische Energiedichte dürfte das mittlere Feldstärkenquadrat in einem

¹ HOLTSMARK, J.: Ann. d. Physik **58**, 577 (1919).

² BROYLES, A. A.: Phys. Rev. **100**, 1181 (1955).

³ ECKER, G.: Z. Physik **148**, 593 (1957).

⁴ ECKER, G., u. K. G. MÜLLER: Z. Physik **153**, 317 (1958).

⁵ HOFFMANN, H., and O. THEIMER: Astrophys. J. **127**, 477 (1958).

⁶ BARANGER, M., and B. MOZER: Phys. Rev. **115**, 521 (1959).

⁷ BARANGER, M., and B. MOZER: Phys. Rev. **118**, 626 (1960).

vernünftig formulierten physikalischen Problem nicht unendlich groß werden. Die hohen Feldstärken treten also in diesen Verteilungen mit zu großer Häufigkeit auf. Auf diese Schwierigkeit der Holtmarks-Verteilung haben bereits DEBYE⁸ und CHANDRASEKHAR⁹ hingewiesen.

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Vektorgröße in einem homogenen isotropen Medium sollte man, genau wie im Beispiel der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, eine Gauß-Verteilung erwarten. Der Grund dafür, daß die Holtmarksche Problemstellung (Fehlen von Wechselwirkung!) zu einer Nicht-Gauß-Verteilung führt, liegt darin, daß hier das mittlere Feldstärkenquadrat

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \int_0^\infty n \frac{e^2}{r^4} 4\pi r^2 d|r| \quad (1)$$

(n Ladungsträgerdichte) divergiert.

Es ist nun zu fragen, ob diese Tatsache etwa auf den Eigenschaften des Coulomb-Feldes beruht^{10, 11}, oder ob sie nur an den Umstand geknüpft ist, daß die Ladungswechselwirkung bisher gar nicht oder nur ungenügend berücksichtigt wurde. Denn beim Vorliegen von Wechselwirkung wird in Gl. (1) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladung e sicher nicht mehr einfach in geometrischer Weise durch $n 4\pi r^2 d|r|$ gegeben sein. Wir wollen deshalb im § 1 der Arbeit versuchen, die Wechselwirkung streng zu berücksichtigen, indem wir nach der Verteilung $W(\mathfrak{E})$ fragen, die sich in einem Plasma einstellt, das als abgeschlossenes System eine endliche und konstante Gesamtenergie (= Summe der potentiellen und kinetischen Energien) aller Teilchen besitzt. Die Hinzunahme dieser physikalisch notwendigen und, wie sich zeigen wird, für das Problem wesentlichen Bedingung bedeutet, daß in der Statistik der Ladungsträgerkonfigurationen alle diejenigen ausgeschlossen werden, die den Energiesatz verletzen. Damit werden bevorzugt gerade solche Konfigurationen eliminiert, die bei HOLTSMARK zu den hohen Feldstärken führen. Bei Beachtung der Energiebedingung resultiert eine Gauß-Verteilung.

Um zu prüfen, ob es gerade die eben genannte Bedingung selbst ist und nicht etwa die explizite Berücksichtigung der Bewegung der Ladungsträger (CHANDRASEKHAR⁹), die zur Gauß-Verteilung führt, soll in § 2 die praktisch weniger wichtige Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(\mathfrak{E})$

⁸ DEBYE, P.: Phys. Z. **21**, 181 (1920).

⁹ CHANDRASEKHAR, S.: Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).

¹⁰ GANS, R.: Ann. d. Physik **66**, 396 (1921).

¹¹ HOLTSMARK, J.: Phys. Z. **25**, 73 (1924).

des magnetischen Mikrofeldes, die sich infolge der Überlagerung der Magnetfelder der sich statistisch bewegenden Ladungsträger einstellt, berechnet werden, und zwar sowohl mit als auch ohne Einbeziehung der Coulombschen Wechselwirkung.

Es folgen ergänzende Betrachtungen über den Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung (§ 3) und über Energiefragen (§ 4).

Das Mikrofeld schwankt zeitlich und örtlich. In § 5 wird das wichtige Problem der zeitlichen Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes angegriffen, nachdem in § 1 die nötigen Voraussetzungen dafür geschaffen wurden.

Am Schluß (§ 6) werden einige Anwendungen der Ergebnisse gestreift.

§ 1. Das elektrische Mikrofeld

Im kugelförmigen Volumen $V = \frac{4\pi}{3} R^3$ mögen sich N Punktladungen verschiedener Ladung e_n und Masse m_n befinden. Das Plasma sei insgesamt elektrisch neutral: $\sum_{n=1}^N e_n = 0$. Die Gesamtenergie $N\varepsilon$ der Teilchen lautet mit den üblichen Bezeichnungen

$$N\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \frac{e_m e_n}{|r_m - r_n|} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m_n v_n^2. \quad (2)$$

Die Teilchen sollen sich im Temperaturgleichgewicht befinden und eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung $f_n(v_n)$ besitzen (Begründung in § 3!). Es gilt also $\frac{m_n}{2} \overline{v_n^2} = \frac{3}{2} kT$.

Die Wahrscheinlichkeit, das n -te Teilchen im Volumenelement dr_n mit einer Geschwindigkeit v_n anzutreffen, ist — zunächst ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung — $\frac{dr_n}{V} f_n(v_n) dv_n$. Die Wahrscheinlichkeit $W(\mathfrak{E}_x)$ einer Feldstärkekomponente \mathfrak{E}_x erhält man durch Summation über alle diejenigen Konfigurationen im Phasenraum $\{r_n, v_n\}$, die erstens zur gefragten resultierenden Feldkomponente $\mathfrak{E}_x = \sum_{n=1}^N \mathfrak{E}_{x_n}$ (\mathfrak{E}_{x_n} Feldbeitrag der n -ten Ladung) beitragen, und die zweitens die richtige Gesamtenergie $N\varepsilon$ ergeben, wobei der Wert von ε zunächst noch offen bleibt. Die Auswahl dieser Konfigurationen aus der Gesamtheit aller rein statistisch möglichen (teilweise unphysikalischen) Konfigurationen erhält man in bekannter Weise nach dem Markoffschen Verfahren durch Einführung zweier Dirichlet-Faktoren. Durch den zweiten, die Energie

berücksichtigenden Faktor sowie durch die Einführung der Geschwindigkeitsverteilung unterscheidet sich dieses Vorgehen von dem Holtsmark-schen¹. Damit läßt sich schreiben:

$$W(\mathfrak{E}_x) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{k=-\infty}^{\infty} \int_{l=-\infty}^{\infty} \oint_{\mathfrak{r}_n} \oint_{\mathfrak{v}_n} e^{ik \left(\sum_{n=1}^N \mathfrak{E}_{x n} - \mathfrak{E}_x \right) + \frac{il}{2N} \left(\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \frac{e_m e_n}{|\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n|} + \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 - 2N\epsilon \right)} \times \\ \times \prod_{n=1}^N e^{-\left(\frac{v_n}{v_{0n}} \right)^2} \frac{dv_n}{\pi^{\frac{3}{2}} |v_{0n}|^3} \cdot \frac{d\mathfrak{r}_n}{V} \cdot dk dl,$$

mit $v_{0n}^2 = 2kT/m_n$, $dv_n = 4\pi v_n^2 d|v_n|$.

Alle Integrationen bis auf die Volumenintegration lassen sich in geschlossener Form ausführen.

Die v_n -Integration ergibt:

$$W(\mathfrak{E}_x) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \oint_{\mathfrak{r}_n} e^{ik \left(\sum \mathfrak{E}_{x n} - \mathfrak{E}_x \right) - \frac{il}{2N} \left(\sum \sum \frac{e_m e_n}{|\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n|} - 2N\epsilon \right)} \times \\ \times \prod \frac{1}{\left(1 - \frac{il}{N} kT \right)^{\frac{3}{2}}} \frac{d\mathfrak{r}_n}{V} \cdot dk dl. \quad (4)$$

Für Teilchenzahlen $N \gg 1$ kann man schreiben:

$$\prod_{n=1}^N \frac{1}{\left(1 - \frac{il}{N} kT \right)^{\frac{3}{2}}} = \left(\frac{1 + il \frac{kT}{N}}{1 + l^2 \left(\frac{kT}{N} \right)^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \approx e^{il \frac{3}{2} kT - l^2 \frac{3}{2} \frac{(kT)^2}{N}}. \quad (5)$$

Mit Gl. (5) ist die l -Integration leicht auszuführen und ergibt*:

$$W(\mathfrak{E}_x) = \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{N}{6\pi}} \frac{1}{2\pi} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \oint_{\mathfrak{r}_n} e^{ik \left(\sum \mathfrak{E}_{x n} - \mathfrak{E}_x \right) - \frac{1}{24N(kT)^2} \left(\sum \sum \frac{e_n e_m}{|\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n|} + 3NkT - 2N\epsilon \right)^2} \times \\ \times \prod \frac{d\mathfrak{r}_n}{V} \cdot dk. \quad (6)$$

* Die l -Integration ist auch ohne die mit Gl. (5) eingeführte Vereinfachung geschlossen möglich und ergibt eine Poisson-Verteilung bezüglich der Abhängigkeit von $(\sum \sum \dots + 3NkT - 2N\epsilon)$. Für $N \gg 1$ resultiert daraus wieder die Beziehung (6).

Wir betrachten $(\dots)^2$ im Exponenten:

$$\left. \begin{aligned} & \left(\sum_{m \neq n} \sum_n \frac{e_m e_n}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|} + 3NkT - 2N\varepsilon \right)^2 = 2 \sum_{m \neq n} \sum_n \frac{e_m^2 e_n^2}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|^2} + \\ & + \sum_{i \neq j} \sum_j \sum_m \sum_n \frac{e_i e_j e_m e_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|} + (3NkT - 2N\varepsilon)^2 + \\ & + 2(3NkT - 2N\varepsilon) \sum_{m \neq n} \sum_n \frac{e_m e_n}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

In dieser Summe sind bei hinreichend großer Teilchenzahl N der 2. und 4. Term wegen der alternierenden Vorzeichen (positive und negative Ladungen!) gegenüber dem 1. und 3. Term zu vernachlässigen. Wir erhalten daher:

$$\left. \begin{aligned} W(\mathfrak{E}_x) &= \sqrt{\frac{N}{6\pi}} \frac{1}{kT} e^{-\frac{N(\frac{3}{2}kT - \varepsilon)^2}{6(kT)^2}} \times \\ &\times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\mathbf{r}_n} e^{i\mathbf{k}(\sum \mathfrak{E}_{x_n} - \mathfrak{E}_x) - \frac{1}{12N(kT)^2} \sum \sum \frac{e_m^2 e_n^2}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|^2}} \prod \frac{d\mathbf{r}_n}{V} \cdot d\mathbf{k} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die als Faktor erscheinende Größe

$$w(\varepsilon) = \sqrt{\frac{N}{6\pi}} \frac{1}{kT} e^{-\frac{N(\frac{3}{2}kT - \varepsilon)^2}{6(kT)^2}} \quad (9)$$

ist die Wahrscheinlichkeit $w(\varepsilon)$, daß ein Teilchen im Mittel die Energie ε besitzt. Evident besitzt $w(\varepsilon)$ ein Maximum bei $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$ und genügt der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad *. \quad (10)$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ entartet $w(\varepsilon)$ zur δ -Funktion; d.h. das System besitzt pro Teilchen die Gesamtenergie $\frac{3}{2}kT$. Dies bedeutet, daß die potentielle Wechselwirkungsenergie in einem quasineutralen Plasma im Mittel gegenüber der kinetischen Energie zu vernachlässigen ist**.

* Genauer bedeutet der Ansatz (3) die Formulierung der Wahrscheinlichkeit $W(\mathfrak{E}_x, \varepsilon)$ für das Auftreten einer Feldstärke \mathfrak{E}_x und einer Energie $N\varepsilon$ im System mit der endlichen Teilchenzahl N , das eine mikrokanonische Gesamtheit mit Energiefluktuation darstellt. Dementsprechend dürfte streng genommen die Temperatur durch Gleichsetzung von $v_{0n}^2 = 2kT/m_n$ erst beim Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ eingeführt werden, was im vorliegenden Fall jedoch nur unnötige Schreiarbeit verursachen würde.

** Implizit ist die Vernachlässigung der mittleren potentiellen Wechselwirkungsenergie bei der Auswertung von Gl. (7) vorausgesetzt. Es macht keine Mühe, diese in speziellen Fällen (z.B. in Anwendung auf das Gravitationsfeld) zu berücksichtigen. Es ist dann lediglich ε um die mittlere potentielle Energie pro Teilchen abzuändern.

Wegen Gl. (10) hat man also:

$$W(\mathfrak{E}_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\mathfrak{r}_n} e^{ik(\sum \mathfrak{E}_{xn} - \mathfrak{E}_x)} \cdot \frac{1}{12N(kT)^2} \sum \sum \frac{e_m^2 e_n^2}{r_m - r_n^2} \cdot \prod \frac{dr_n}{r_n} \cdot dk. \quad (11)$$

Bei den nun durchzuführenden Volumenintegrationen liefern im limes großer N , bzw. bei endlich vorausgesetzter Dichte n im limes großer R die Bereiche großer r_n den Hauptbeitrag. Bei festgehaltenem r_m dürfen wir daher r_m gegenüber r_n in der Doppelsumme vernachlässigen. Der Integrand des k -Integrals [= Fourier-Transformierte von $W(\mathfrak{E}_x)$] läßt sich dann als N -faches Produkt mit dem n -ten Faktor

$$I_n \approx \int_0^R \int_0^\pi e^{ik \frac{e_n \cos \vartheta_n}{r_n^2} - \frac{1}{12N(kT)^2} \frac{e_n^2}{r_n^2} \sum_{m=1}^N e_m^2 \cdot r_n^2 d|r_n|} \frac{2\pi \sin \vartheta_n d\vartheta_n}{\frac{4\pi}{3} R^3} \quad (12)$$

schreiben* **. ϑ_n ist hierbei der Winkel des Positionsvektors r_n gegen die angenommene x -Richtung. Der Faktor

$$A(r_n) \frac{dr_n}{V} = e^{-\frac{1}{12N(kT)^2} \cdot \frac{e_n^2}{r_n^2} \sum_{m=1}^N e_m^2} \cdot \frac{dr_n}{V} \quad (13)$$

ist zu interpretieren als die Wahrscheinlichkeit, das n -te Teilchen in der Umgebung eines mittleren Teilchens mit der Effektivladung $|\bar{e}^2|$,

$$\bar{e}^2 = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N e_m^2, \quad (14)$$

anzutreffen. Entsprechend der Mittelung über positive und negative Ladungen steht im Exponenten das Verhältnis der *Quadrate* von potentieller und kinetischer Energie, d.h. im Plasma ist für Probleme der vorliegenden Art ein *quadratisches* Effektivpotential wirksam.

Nach Integration über ϑ_n hat man:

$$I_n = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{1}{e_n k} \sin \frac{e_n k}{r_n^2} \cdot e^{-\frac{e_n^2 \bar{e}^2}{12(kT)^2} \cdot \frac{1}{r_n^2}} \cdot r_n^4 dr_n, \quad (15)$$

* Die Fourier-Transformierte von W muß immer als symmetrisches Produkt darstellbar sein, da die Teilchen im Prinzip alle gleichartig sind und beliebig gegeneinander ausgetauscht werden können.

** Für $N \gg 1$ kann man die Bedingung $m \neq n$ in $\sum_{m=1}^N e_m^2$ offensichtlich jetzt fallen lassen.

mit $r_n = |r_n|$, $\sin \frac{e_n k}{r_n^3}$ darf entwickelt werden, da nur die Bereiche großer r_n wesentlich sind. Nach gliedweiser Integration erhalten wir*

$$I_n = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{4R^3} \sqrt{12} \frac{|e_n|}{\sqrt{e^2}} k^2 + \dots \quad (16)$$

Damit ergibt sich für die Fourier-Transformierte von $W(\mathfrak{E}_x)$ unter Benutzung von $N = \frac{4\pi}{3} n R^3$ bei $N \rightarrow \infty$

$$\left. \begin{aligned} \prod_{n=1}^N I_n &= \prod_{n=1}^N \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{4R^3} \sqrt{12} k T \frac{|e_n|}{\sqrt{e^2}} k^2 + \dots \right) \\ &\rightarrow e^{-2\pi \sqrt{\frac{\pi}{3}} n k T \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |e_n| \frac{1}{\sqrt{e^2}} k^2} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Es sei $e_n = |e| z_n \geq 0$, ferner $c_i = N_i/N = n_i/n$ die relative Konzentration der Teilchensorte mit der Ladungszahl z_i (n_i, n Teilchendichten), so daß man schreiben kann:

$$\frac{\frac{1}{N} \sum |e_n|}{\sqrt{e^2}} = \frac{\frac{1}{N} \sum |e_n|}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum e_n^2}} = \frac{\frac{1}{N} \sum |z_n|}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum z_n^2}} = \frac{\sum_i c_i |z_i|}{\sqrt{\sum_i c_i z_i^2}}. \quad (18)$$

Die k -Integration ergibt nun ersichtlich eine Gauß-Verteilung für die Feldstärkekomponente \mathfrak{E}_x und damit die entsprechende Verteilung für den Betrag der Feldstärke $|\mathfrak{E}|$

$$\left. \begin{aligned} W(\mathfrak{E}_x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik\mathfrak{E}_x} \cdot \prod_{n=1}^N I_n(k) \cdot dk = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{E_0} e^{-\frac{\mathfrak{E}_x^2}{E_0^2}} \\ \text{bzw. } W(|\mathfrak{E}|) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\mathfrak{E}^2}{E_0^3} e^{-\frac{\mathfrak{E}^2}{E_0^2}}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

mit

$$E_0^2 = 8\pi n k T \cdot \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\sum_i c_i |z_i|}{\sqrt{\sum_i c_i z_i^2}}. \quad (19a)$$

Die meßbare mittlere elektrische Energiedichte im Plasma ist

$$\frac{1}{8\pi} \overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{1}{8\pi} \frac{3}{2} E_0^2 = n \cdot \frac{3}{2} k T \cdot \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\sum_i c_i |z_i|}{\sqrt{\sum_i c_i z_i^2}}. \quad (20)$$

* Der Exponentialfaktor im Integranden von Gl. (15) braucht nur bei denjenigen Gliedern der Entwicklung berücksichtigt zu werden, bei denen ohne ihn eine nicht-integrierbare Singularität an der Stelle $r=0$ auftritt. Bei Gliedern von der Ordnung $1/R^3$ kann die Integration gleich bis $R \rightarrow \infty$ erstreckt werden (vgl. HOLTS-MARK I. c. 1).

Der Faktor $\sqrt[3]{\frac{\pi}{\sum c_i |z_i|}} \sqrt[3]{\frac{\sum c_i z_i^2}{\sum c_i z_i^2}}$ ist $\sqrt[3]{\frac{\pi}{3}} = 1,023$ für $|z_i| = 1$ und weicht auch für große Ladungszahlen z_i nur wenig von 1 ab. Es liegt die Vermutung nahe, daß dieser Faktor nur durch die bei der Volumenintegration eingeführte Vereinfachung sich als von dem exakten Wert 1 verschieden ergibt. An Stelle von Gl. (19a) hat man dann

$$E_0^2 = 8\pi n kT \quad (19b)$$

und damit das wichtige Ergebnis, daß die Energiedichte des elektrischen Mikrofeldes gleich der thermischen Energiedichte des Plasmas $\frac{3}{2} n kT$ ist. Mit der Proportionalität von $\overline{\mathfrak{E}^2}$ bzw. E_0^2 zur Temperatur kommt die innere (thermodynamische) Verwandtschaft von (19) und (20) mit den Nyquistschen Formeln für das Schwankungsspannungsquadrat an den Klemmen eines Ohmschen Widerstandes zum Ausdruck. Hier wie dort tritt das elektrische Elementarquantum e nicht explizit in Erscheinung.

Im Gegensatz zum Resultat der Holtsmarkschen Behandlung ist also das Mikrofeld im Plasma temperaturabhängig, wie man es erwarten sollte, da sich die Ladungsträger mit steigender Temperatur einander stärker nähern können. Der Grad der gegenseitigen Annäherung wird dabei durch den Exponentialfaktor $A(r)$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach Gl. (13) bestimmt. Entsprechend den Ausführungen im Anschluß an Gl. (20) verwenden wir für das folgende hierfür den nur unwesentlich abgeänderten Ausdruck

$$A(r) = e^{-\frac{\pi (\overline{e^2})^2}{36 (kT)^2} \cdot \frac{1}{r^2}}. \quad (21)$$

§ 2. Das magnetische Mikrofeld

Entsprechend den Überlegungen in der Einleitung wollen wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(\mathfrak{H}) = W(\mathfrak{H}_x, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z)$ des magnetischen Mikrofeldes zunächst

a) *ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung* berechnen*. Wie zuvor sei die Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger eine Maxwell'sche. Da ein mit v_n bewegter Ladungsträger (e_n, m_n) im Aufpunkt ein Magnetfeld

$$\mathfrak{H}_n = \frac{e_n}{c |\mathbf{r}_n|^3} [\mathbf{v}_n, \mathbf{r}_n] \quad (22)$$

* Wenn die Feldkomponenten statistisch voneinander unabhängig sind, ist es prinzipiell gleichgültig, ob man zuerst $W_i(\mathfrak{H}_i)$ berechnet und dann $W(\mathfrak{H}) = \prod W_i(\mathfrak{H}_i)$ bildet oder ob man direkt $W(\mathfrak{H})$ berechnet. Bei der Holtsmark-Verteilung als Nicht-Gauß-Verteilung sind die Komponenten (aus physikalisch schwer einzu- sehenden Gründen) voneinander abhängig. Um die Ergebnisse der Rechnung unmittelbar mit der Holtsmark-Verteilung vergleichen zu können, wird hier $W(\mathfrak{H})$ berechnet.

erzeugt, kann man analog zu Gl. (3) (jedoch ohne Dirichlet-Faktor der Energiebedingung) schreiben

$$W(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int e^{i \sum_{n=1}^N \frac{e_n}{c|\mathbf{r}_n|^2} (\xi, [\mathbf{v}_n, \mathbf{r}_n]) - i(\xi, \xi)} \times \left. \begin{aligned} & \times \prod_{n=1}^N \frac{e^{-\left(\frac{\mathbf{v}_n}{v_{0n}}\right)^2}}{\pi^{\frac{3}{2}} v_{0n}^3} d\mathbf{v}_n \frac{d\mathbf{r}_n}{V} \cdot d\xi, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wobei wieder $v_{0n}^2 = 2kT/m_n$ bedeutet, und ξ die ξ zugeordnete Variable der Fourier-Transformierten von $W(\xi)$ ist. Unter Beachtung von $(\xi, [\mathbf{v}, \mathbf{r}]) = ([\mathbf{r}, \xi], \mathbf{v})$ läßt sich die \mathbf{v}_n -Integration sofort ausführen:

$$W(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int e^{-i(\xi, \xi) - \sum_{n=1}^N \frac{e_n^2 kT}{2c^2 m_n r_n^4} [\mathbf{r}_n, \xi]^2} \cdot \prod_{n=1}^N \frac{d\mathbf{r}_n}{V} \cdot d\xi. \quad (24)$$

Die Fourier-Transformierte von $W(\xi)$ ist wieder ein N -faches Produkt mit den Faktoren

$$I_n(k) = \frac{3}{2R^3} \int_0^R \int_0^\pi e^{-\frac{e_n^2 kT}{2c^2 m_n r_n^4} k^2 \sin^2 \vartheta_n} \cdot r_n^2 dr_n \sin \vartheta_n d\vartheta_n \quad (25)$$

(ϑ_n = Winkel zwischen ξ und \mathbf{r}_n , $k = |\xi|$). Partielle Integration nach r_n führt auf

$$I_n = \int_0^\pi \sin \vartheta_n d\vartheta_n \left\{ \frac{1}{2} - \frac{e_n^2 kT}{R^3 m_n c^2} k^2 \sin^2 \vartheta_n \times \right. \\ \left. \times \int_0^\infty e^{-\frac{e_n^2 kT}{2m_n c^2 r_n^4} k^2 \sin^2 \vartheta_n} \cdot \frac{dr_n}{r_n^2} + O\left(\frac{1}{R^4}\right) \right\} \quad (26)$$

und weiter für $R \rightarrow \infty$ auf

$$I_n = 1 - \frac{2^{\frac{1}{2}}}{R^3} \left(\frac{e_n^2 kT}{m_n c^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot k^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\pi \sin^{\frac{1}{2}} \vartheta_n d\vartheta_n \cdot \int_0^\infty e^{-y^4} dy. \quad (27)$$

Es ist

$$\int_0^\pi \sin^{\frac{1}{2}} \vartheta_n d\vartheta_n \cdot \int_0^\infty e^{-y^4} dy = \frac{6\sqrt{2}}{5} \left(2E\left(\frac{1}{2}\right) - K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right) \cdot \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) = 1,31$$

(E, K = Vollständige elliptische Integrale). Mit $N = \frac{4\pi}{3} n R^3 \rightarrow \infty$, $\frac{4\pi}{3} \sqrt{2} \cdot 1,31 = 6,50$ hat man also

$$\prod_{n=1}^N I_n = e^{-6,50 \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{e_n^2 kT}{m_n c^2} \right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{3}{2}}}, \quad (28)$$

wobei wegen der gegenüber der Ionenmasse wesentlich kleineren Elektronenmasse m_e

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{e_n^2 k T}{m_n c^2} \right)^{\frac{3}{2}} \approx \frac{n_e}{n} \left(\frac{e^2 k T}{m_e c^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

gilt (n_e = Elektronendichte). Mit $|\xi| = H$, $d\xi = k^2 dk \, 2\pi \sin \psi \, d\psi$ hat man

$$\left. \begin{aligned} W(\xi) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-i k H \cos \psi - 6,50 n_e \left(\frac{e^2 k T}{m_e c^2} \right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{3}{2}}} \cdot k^2 dk \sin \psi d\psi \\ &= \frac{1}{2\pi^2 H} \int_0^\infty \sin k H e^{-\text{const } k^{\frac{3}{2}}} k dk. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Mit der Fourier-Transformierten $\sim e^{-\text{const } k^{\frac{3}{2}}}$ hat $W(\xi)$ genau die Form der Holtsmark-Verteilung¹; d.h. die Berücksichtigung der Bewegung der Ladungsträger allein vermag die Schwierigkeiten der Holtsmark'schen Theorie nicht zu beheben (vgl. Einleitung!).

Berechnen wir jetzt $W(\xi)$ unter

b) Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung, so kann dies einfach in der Weise geschehen, daß man in Gl. (24) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bestimmenden Faktoren $A(r_n)$ in der Form (21) hineinnimmt:

$$W(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int_{r_n} e^{-i(\xi, \mathbf{r})} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{e_n^2 k T}{2 c^2 m_n r_n^4} [r_n, \mathbf{r}]^3 \cdot \prod_{n=1}^N e^{-\frac{\pi (\bar{r}^2)^2}{36 (k T)^2 r_n^2}} \cdot \frac{d r_n}{r_n} d\xi. \quad (31)$$

Bei der Volumenintegration zur Bestimmung von I_n kann $e^{-\frac{e_n^2 k T}{2 c^2 m_n r_n^4} k^2 \sin^2 \vartheta_n}$ entwickelt werden, da zum Integral wesentlich nur die Bereiche großer r_n beitragen*. Mit Wechselwirkung hat man also an Stelle von Gl. (25)

$$I_n = \frac{3}{2 R^3} \int_0^R \int_0^\pi \left(1 - \frac{e_n^2 k T}{2 c^2 m_n r_n^4} k^2 \sin^2 \vartheta_n \right) e^{-\frac{\pi (\bar{r}^2)^2}{36 (k T)^2 r_n^2}} \cdot r_n^2 d r_n \sin \vartheta_n d \vartheta_n \quad (32)$$

und nach Integration [s. Fußnote zu Gl. (15)!]

$$I_n = 1 - \frac{3 (k T)^2}{2 R^3 m_n c^2} \frac{e_n^2}{e^2} k^2. \quad (33)$$

Mit $N = \frac{4\pi}{3} R^3 n$ wird

$$\prod_{n=1}^N I_n = e^{-\frac{2\pi}{c^2} n (k T)^2 \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{e_n^2}{m_n} k^2}. \quad (34)$$

* Beim Grenzübergang $N, R \rightarrow \infty$ wird die Verteilungsfunktion streng durch das Glied mit der niedrigsten Potenz von k allein bestimmt.

Die k -Integration führt schließlich auch hier zu einer Gauß-Verteilung

$$W(H) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{H^2}{H_0^3} e^{-\left(\frac{H}{H_0}\right)^2} \quad (35)$$

mit

$$H_0^2 = \frac{kT}{c^2} 8\pi n kT \frac{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\epsilon_n^2}{m_n}}{e^2} \quad (35a)$$

bzw. wegen $m_e \ll m_{\text{ion}}$

$$H_0^2 \approx \frac{e^2}{c^2} \frac{kT}{m_e c^2} 8\pi n_e kT. \quad (35b)$$

Wegen des Faktors $kT/m_e c^2$ ist das magnetische Mikrofeld gegenüber dem elektrischen praktisch bedeutungslos, es sei denn, man habe es mit Kernfusionstemperaturbereichen zu tun. Wesentlich ist uns hier, daß es die Berücksichtigung des Energiesatzes ist, die zwangsläufig auf eine Gauß-Verteilung führt.

§ 3. Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung

Den Betrachtungen der §§ 1 und 2 haben wir eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde gelegt. Zur Begründung dieser Voraussetzung sei zunächst auf den Handbuch-Artikel von MÜNSTER¹² verwiesen, wonach im thermischen Gleichgewicht sich auf jeden Fall dann eine Maxwell-Verteilung einstellt, wenn die Summe der Wechselwirkungsenergien gegenüber der Gesamtenergie zu vernachlässigen ist. Letzteres gilt nun gerade im quasineutralen Plasma (vgl. auch § 4!).

Wir fragen hier nun aber weitergehend, welchen Einfluß eine eventuell vorhandene Abweichung von der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung auf das elektrische Mikrofeld hat.

Wir setzen dazu im folgenden eine verallgemeinerte kugelsymmetrische Geschwindigkeitsverteilung $f_n(|v_n|)$ an, die als Sonderfall die Maxwellsche enthält, um so insbesondere auch kleine Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht zu erfassen. Es sei

$$f_n(|v_n|) = 2 \frac{1 + \gamma_n}{\sqrt{-3\gamma_n}} \frac{|v_n|}{v_{0n}^2} \Phi \left(\sqrt{\frac{-3\gamma_n(1 + \gamma_n)}{1 + 3\gamma_n}} \frac{|v_n|}{v_{0n}} \right) e^{(1 + \gamma_n) \left(\frac{v_n}{v_{0n}} \right)^2} \quad (36)$$

mit $v_{0n}^2 = 2kT/m_n$ und der analytischen Funktion $\sqrt{\frac{\pi}{2}} \Phi(z) = \int_0^z e^{-z^2} dz$.

¹² MÜNSTER, A.: Handbuch der Physik, Bd. III/2, S. 255 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959.

Für Parameterwerte $-\frac{1}{3} \leq \gamma_n \leq \infty$ befriedigt der Ansatz (36) die Normierungsbedingung $\int f_n dv_n = 1$ und ferner gilt für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat

$$\frac{m_n}{2} \overline{v_n^2} = \frac{m_n}{2} \int v_n^2 f_n dv_n = \frac{3}{4} m_n v_{0n}^2 = \frac{3}{2} kT. \quad (36a)$$

Für $\gamma_n \rightarrow \pm 0$ resultiert die Maxwell-Verteilung (s. Fig. 1). Setzt man die gemäß Gl. (36) verallgemeinerten f_n in die Ausgangsgleichung (3)

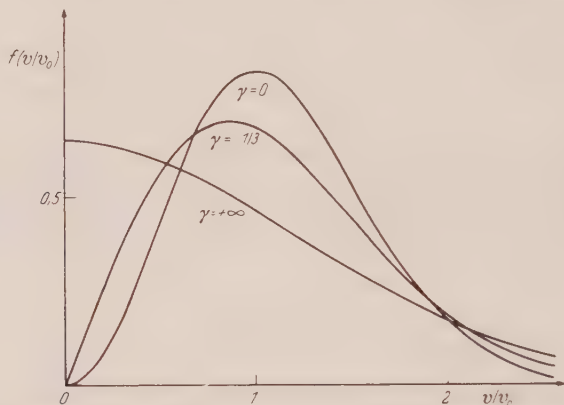


Fig. 1. Extremfälle der Geschwindigkeitsverteilung nach Gl. (36). $\gamma=0$: Maxwell-Verteilung

ein und führt die v_n -Integration aus, so geht das in den Gln. (4) und (5) erscheinende Produkt für $N \gg 1$ über in

$$\left. \prod_{n=1}^N \frac{1}{\left(1 - \frac{i l k T}{N(1 + \gamma_n)}\right) \left(1 - \frac{1 + 3\gamma_n}{1 + \gamma_n} \frac{i l k T}{N}\right)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (37)$$

$$\approx e^{i l \frac{3}{2} k T - l^2 \frac{3}{2} \frac{(k T)^2}{N} \left(1 + \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n^2}{(1 + \gamma_n)^2}\right)}.$$

Die weitere Rechnung verläuft nun wie in § 1, wobei also nur $(kT)^2/N$ durch $\frac{(kT)^2}{N} \left(1 + \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n^2}{(1 + \gamma_n)^2}\right)$ zu ersetzen ist.

Damit erhält man wieder eine Gauß-Verteilung mit

$$E_0^2 = 8\pi n k T \sqrt{1 + \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n^2}{(1 + \gamma_n)^2}} \geq 8\pi n k T. \quad (38)$$

Im Fall der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ($\gamma_n = 0$) stellt sich also im Mittel das minimal mögliche Mikrofeld ein, wobei dann Gleichheit von thermischer und elektrischer Energiedichte herrscht. Das gleiche Resultat findet man bei Einsetzen beliebiger anderer Geschwindigkeitsverteilungen in die Ausgangsgleichung (3).

§ 4. Energie-Fragen

Nach dem Ergebnis des § 1, nämlich der Gleichheit von thermischer und elektrischer Energiedichte $= \frac{3}{2} n k T$ * könnte es scheinen, daß die Existenz der elektrischen Feldenergie das Hinzutreten von $3N$ zusätzlichen Freiheitsgraden potentieller Energie zu den $3N$ Freiheitsgraden der kinetischen Energie des Plasmasystems bedeutet. Solche zusätzlichen Freiheitsgrade müßten z.B. bei der spezifischen Wärme des Plasmas und damit zusammenhängenden Größen berücksichtigt werden. Daß dies nicht so ist, zeigt die folgende Betrachtung.

Die elektrostatische Feldenergie U eines Systems von N Punktladungen e_n ist bekanntlich durch

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{1}{8\pi} \int_V \mathfrak{E}^2 d\mathbf{r} = \frac{1}{8\pi} \int_V \left(\sum_{n=1}^N \mathfrak{E}_n \right)^2 d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{8\pi} \sum_{n=1}^N \int_V \mathfrak{E}_n^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{8\pi} \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \int_V \mathfrak{E}_m \mathfrak{E}_n d\mathbf{r} = S + W \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

gegeben. Hierbei stellt S die konstante Selbstenergie der Ladungen dar, während die Doppelsumme gleich der Wechselwirkungsenergie

$W = \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \frac{e_m e_n}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|}$ ist. Im quasineutralen Plasma erweist sich W als be-

tragsmäßig klein gegenüber der thermischen Energie $\frac{3}{2} N k T$ [vgl. auch die Auswertung des quadratischen Ausdrucks von Gl. (7)] und außerdem besitzt W bekanntlich negatives Vorzeichen. W darf daher nicht mit der positiven Mikrofeldenergie $\frac{1}{8\pi} \overline{\mathfrak{E}^2} V = \frac{3}{2} N k T$ nach Gl. (20) verwechselt werden. Diese letztere Mikrofeldenergie stellt vielmehr den der Beobachtung und Messung zugänglichen Teil der Selbstenergie S dar. S ist aber mit der Existenz der Punktladungen unmittelbar verknüpft und daher konstant vorhanden, so daß das elektrische Mikrofeld keine besonderen, energieaufnehmenden Freiheitsgrade repräsentiert. Als additive Energiekonstante konnte die Selbstenergie damit auch bei den Betrachtungen, die zum Ansatz der Ausgangsgleichung (3) führten, unberücksichtigt bleiben.

* Diese Gleichheit ist eine spezielle Eigenschaft des Coulomb-Feldes. Führt man die § 1 analoge Untersuchung für Teilchen mit einem kugelsymmetrischen Potential $V = \pm \frac{e l^{p-1}}{r^p}$ bzw. einem Kraftfeld $F = \pm \frac{p e l^{p-1}}{r^{p+1}}$ durch ($p > \frac{1}{2}$), so erhält man

$$F_0^2 = \frac{16\pi p}{12^{\frac{2}{2p}}} \Gamma\left(1 - \frac{1}{2p}\right) \cdot \left(\frac{l k T}{e^2}\right)^{1 - \frac{1}{p}} \cdot n k T,$$

was für das Coulomb-Feld mit $p=1$ in Gl. (19a) übergeht.

Anders liegen die Verhältnisse beim magnetischen Mikrofeld. Dieses hängt untrennbar mit der Bewegung der Ladungsträger zusammen und bedeutet daher drei zusätzliche Freiheitsgrade der Energie, die allerdings normalerweise wegen des im § 3 abgeleiteten Faktors $kT/m_e c^2$ gegenüber den kinetischen Freiheitsgraden nur unwesentlich mit Energie besetzt sind. Wegen dieser schwachen Energiebesetzung durfte daher die magnetische Energie beim Ansatz der Grundgleichung (3) unberücksichtigt bleiben, was jedoch bei genügend hohen Temperaturen nicht mehr zulässig wäre.

§ 5. Korrelationsfunktion und Korrelationszeit im Plasma

Mit den Ergebnissen der § 1 und 3 sind wir jetzt in der Lage, eine wichtige Größe der Plasmaphysik, nämlich die Korrelationsfunktion für die zeitlichen Schwankungen des elektrischen Mikrofeldes abzuleiten. Wir nehmen an, das n -te Teilchen mit der Ladung e_n fliegt in gleichförmig geradliniger Bewegung im Abstand r am Aufpunkt vorbei. In diesem erzeugt es bekanntlich ein Feld mit den Komponenten parallel und senkrecht zur Bewegungsrichtung

$$\mathfrak{E}_{n\parallel}(t) = \frac{e_n v_n t}{(r^2 + v_n^2 t^2)^{3/2}}, \quad \mathfrak{E}_{n\perp}(t) = \frac{e_n r}{(r^2 + v_n^2 t^2)^{3/2}}. \quad (40)$$

Als zeitliche Korrelationsfunktion $K(\tau)$ des Mikrofeldes $\mathfrak{E} = \sum \mathfrak{E}_n$ ist dann

$$K(\tau) = \frac{\overline{\mathfrak{E}(t) \cdot \mathfrak{E}(t - \tau)}}{\overline{\mathfrak{E}^2(t)}} = \frac{\overline{\mathfrak{E}^2(\tau)}}{\overline{\mathfrak{E}^2(t)}} \quad (41)$$

definiert. Mit Gl. (40) und Berücksichtigung des Exponentialfaktors der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach Gl. (21) sowie der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ist nun

$$\overline{\mathfrak{E}^2(\tau)} = \sum_n e_n^2 n_n \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{|v_n| (v_n^2 t(t - \tau) + r^2)}{(r^2 + v_n^2 t^2)^{3/2} (r^2 + v_n^2 (t - \tau)^2)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\pi(\bar{v}^2)^2}{36(kT)^2 r^2}} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \times \\ \times 2\pi |r| d|r| \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v_n^2}{v_{0n}^3} e^{-\left(\frac{v_n}{v_{0n}}\right)^2} d|v_n| \end{array} \right. dt \quad (42)$$

(n_n = Dichte der Ladungsträger der n -ten Sorte). Unter Einführung von Polarkoordinaten

$$|r| = \varrho \sin \vartheta, \quad |v| t = \varrho \cos \vartheta, \quad |r| d|r| |v| dt = \varrho^2 d\varrho \sin \vartheta d\vartheta$$

läßt sich die ϑ -Integration leicht ausführen, wenn man näherungsweise die ϑ -Abhängigkeit im Exponentialfaktor der Aufenthaltswahrscheinlichkeit vernachlässigt, dort also $|r| \approx \varrho$ setzt. Gl. (42) geht dann über in

$$\overline{\mathfrak{E}^2(\tau)} \approx 8 \sqrt{\pi} \sum_n e_n^2 n_n \int_0^\infty \frac{v_n^2}{v_{0n}^3} e^{-\left(\frac{v_n}{v_{0n}}\right)^2} d|v_n| \cdot \int_{|v_n|\tau}^\infty e^{-\frac{\pi(\bar{v}^2)^2}{36(kT)^2}} \frac{1}{\varrho^2} d\varrho \quad (43)$$

und weiter mit $|v_n|/v_{0n} = \gamma$, $v_{0n}^2 = 2kT/m_n$ nach Ausführung der ϱ -Integration in

$$\left. \begin{aligned} \overline{\mathfrak{E}^2(\tau)} &= \frac{48\sqrt{\pi}kT}{e^2} \sum_n e_n^2 n_n \cdot \int_0^\infty y^2 e^{-y^2} \Phi\left(\frac{\bar{e}^2 \sqrt{\pi m_n}}{6 \sqrt[3]{2} (kT)^{\frac{2}{3}} \tau} \cdot \frac{1}{\gamma}\right) dy \\ &\approx 8\pi n^{\frac{3}{2}} kT \cdot \sum_n \frac{e_n^2 n_n}{e^2 n} \Phi\left(\frac{\bar{e}^2 \sqrt{m_n}}{3 \sqrt[3]{2} (kT)^{\frac{2}{3}} \tau}\right). \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Für $\tau \rightarrow 0$ erhalten wir wegen $\sum_n e_n^2 n_n = \bar{e}^2 n$ wieder das mittlere Feldstärkenquadrat $\overline{\mathfrak{E}^2(0)} = \frac{3}{2} E_0^2 = 12\pi n kT$ gemäß Gl. (19b), wie es sein muß. Für große τ geht Gl. (44) über in (vgl. SPITZER¹³)

$$\overline{\mathfrak{E}^2(\tau)} = \left| \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{8}{|kT|} \sum_n e_n^2 \sqrt{m_n} n_n \cdot \frac{1}{\tau} \approx \left| \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{8}{|kT|} \sum_n e_{\text{ion}}^2 \sqrt{m_{\text{ion}}} \cdot n_{\text{ion}} \cdot \frac{1}{\tau} \right|, \quad (45)$$

($m_e \ll m_{\text{ion}}$). Nach Division mit $\overline{\mathfrak{E}^2(0)}$ hat man also

$$K(\tau) = \frac{1}{e^2 n} \sum_n e_n^2 n_n \Phi\left(\frac{\bar{e}^2 \sqrt{m_n}}{3 \sqrt[3]{2} (kT)^{\frac{2}{3}} \tau} \cdot \frac{1}{\gamma}\right), \quad (K(0) = 1). \quad (46)$$

$K(\tau)$ setzt sich entsprechend dem Massenunterschied zwischen Ionen und Elektronen im wesentlichen aus zwei verschiedenen schnell abklingenden Anteilen zusammen [vgl. Gl. (45)]. Dementsprechend sind im Plasma auch zwei Korrelationszeiten $\bar{\tau}$ für die Feldwirkungen von Ionen und Elektronen zu unterscheiden.

$K(\tau)$ nimmt mit τ nur sehr langsam ab, so daß eine einfache Definition der Korrelationszeit $\bar{\tau}$ nicht ohne weiteres auf der Hand liegt. Im Sinne einer Definition

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty K(\tau) d\tau \quad (47)$$

gehen wir noch einmal auf Gl. (42) zurück, integrieren dort über τ von 0 bis ∞ und erhalten unter Beschränkung auf die Elektronenfeldkorrelationszeit

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}_e \cdot \overline{\mathfrak{E}_e^2(\tau=0)} &= \int_0^\infty \overline{\mathfrak{E}_e^2(\tau)} d\tau \\ &= e^2 n_e \int_0^R \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-\frac{\pi(\bar{e}^2)^2}{36(kT)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{r^2}}}}{(r^2 + v^2 t^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot 2\pi r dr \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{0e}^3} e^{-\left(\frac{v}{v_{0e}}\right)^2} dv dt. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Die t - und v -Integration läßt sich mühelos ausführen, so daß Gl. (48) übergeht in

$$\bar{\tau}_e \cdot \overline{\mathfrak{E}_e^2(\tau=0)} \approx 4 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{m_e}{kT}} e^2 n_e \int_0^R e^{-\frac{\pi(\bar{e}^2)^2}{36(kT)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{r^2}}} \frac{1}{r} dr. \quad (49)$$

¹³ COHEN, R. S., L. SPITZER and P. M. ROUTLY: Phys. Rev. **80**, 230 (1950).

Der nichtintegrierte Abfall mit τ von $K(\tau)$ spiegelt sich nun in einem nichtintegrierbaren Abfall mit r im Integranden von Gl. (49) wieder, so daß wir eine obere Integrationsgrenze R einführen müssen. Hierfür wählen wir wie üblich die Debye-Länge $R = D = \left(\frac{kT}{4\pi e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}}$ als diejenige Entfernung, über die Mikrofeldwirkungen praktisch abgeschirmt werden. Aus Gl. (49) folgt daher mit $r_0 = \frac{|\tau| e^2}{6 kT}$ und $\overline{\mathfrak{G}_e^2}(\tau=0) = 12\pi n_e kT$ bis auf einen Zahlenfaktor der Größenordnung 1

$$\bar{\tau}_e \approx \frac{e^2 \sqrt{m_e}}{3(kT)^{\frac{3}{2}}} \ln \frac{D}{r_0} \approx \frac{e^2 \sqrt{m_e}}{2(kT)^{\frac{3}{2}}} \ln \left(\frac{kT}{e^2 n^{\frac{1}{2}}} \right). \quad (50)$$

Mit der Ionenmasse an Stelle von m_e gilt Gl. (50) entsprechend für die Ionenfeld-Korrelationszeit.

§ 6. Schlußfolgerungen

Als wesentliches Ergebnis der Arbeit stellen wir fest: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des örtlich und zeitlich schwankenden Mikrofeldes im Plasma ist *stets eine Gauß-Verteilung*. Für die jeweiligen Probleme, die sich mit Feldverteilungen befassen, werden dabei gegebenenfalls Zeitmittelungen und damit gewisse Zeitkonstanten τ eine Rolle spielen, so daß die allgemeine Verteilungsfunktion des elektrischen Mikrofeldes lautet

$$W(\mathfrak{E}, \tau) d\mathfrak{E} = (\pi K(\tau) E_0^2)^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\mathfrak{E}^2}{K(\tau) E_0^2}} d\mathfrak{E} \quad (51)$$

mit $E_0^2 = 8\pi n kT$ und der Korrelationsfunktion $K(\tau)$ gemäß Gl. (46). Auf den „Nyquist“-schen Charakter von E_0^2 wurde bereits in §1 hingewiesen.

Von den möglichen Anwendungsbereichen der Beziehung (51) nennen wir hier zwei: 1. die auf der Basis der kollektiven Wechselwirkung aufzubauende Theorie der Transportphänomene und 2. die Verbreiterung von Spektrallinien durch Stark-Effekt. Es sei hier nur in aller Kürze auf die beiden genannten Bereiche eingegangen:

1. Die grundlegend wichtige Transportlänge oder mittlere freie Weglänge λ eines Ladungsträgers ergab sich nach bisherigen Zweikörperproblem-Methoden bis auf einen logarithmischen Faktor zu $(kT)^2/e^4 n$.

Nach § 1 dieser Arbeit ist in der Umgebung einer Ladung ein die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bestimmendes statistisches Effektivpotential $\sim r^{-2}$ wirksam [Gl. (13)]. Nun gilt nach gaskinetischen Untersuchungen bekanntlich, daß λ bei einer in dieser Weise gegebenen Abstoßungskraft proportional zur Temperatur T ist. Wir versuchen am Beispiel

von Elektronen, die im Ionenfeld abgelenkt werden, überschlagsweise zu prüfen, ob $\lambda \sim T$ auch im Falle des Plasmas zutreffen kann.

Solange die mittlere Flugzeit τ der Elektronen durch den Bereich eines Ions $\tau \approx n^{-\frac{1}{2}} v_e^{-1} \approx n^{\frac{1}{2}} m_e^{\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{1}{2}}$ die Korrelationszeit des Ionenfeldes nicht wesentlich übersteigt, sind die Elektronen im Mittel dem ablenkenden Feld E von der Größenordnung $E \approx E_0 \approx (n kT)^{\frac{1}{2}}$ ausgesetzt. In der Zeit τ beträgt daher der mittlere Ablenkswinkel $\alpha \approx e E \tau / m_e v_e$. Eine effektive Ablenkung um etwa einem rechten Winkel ergibt sich nach $N \approx 1/\alpha^2$ voneinander unabhängigen Ablenkprozessen, wobei insgesamt eine mittlere Weglänge $\lambda = N v_e \tau$ durchlaufen wird. Hierfür ergibt sich also überschlagsweise $\lambda \approx \frac{v_e \tau}{\alpha^2} \approx \frac{m_e^2 v_e^3}{e^2 E^2 \tau} \approx \frac{kT}{e^2 n^{\frac{3}{2}}}$. Mit $\lambda \sim T$ und $\sim n^{-\frac{3}{2}}$ resultiert λ wesentlich verändert gegenüber der bisher angenommenen T - und n -Abhängigkeit, so daß eine Neudiskussion aller Transportkoeffizienten notwendig erscheint (s. auch ¹⁴).

2. Die „statistische Theorie“ = adiabatisch-statistische Theorie der Stark-Effektverbreiterung der Spektrallinien, insbesondere der Wasserstofflinien, basiert auf der Wahrscheinlichkeitsverteilung des elektrischen Mikrofeldes. Während der Flugzeit $\tau \approx n^{-\frac{1}{2}} v_e^{-1}$ durch den Bereich eines Ions ist ein Atom im Mittel nach Gl. (45) einem zeitlichen Mittelwert des Feldes $\bar{E} \sim e n^{\frac{1}{2}}$ von der gleichen Größenordnung wie der Holtsmark'schen Normalfeldstärke ausgesetzt. Das Maximum der Holtsmark-Verteilung sowie der Gauß-Verteilung dürfte damit etwa bei der gleichen Feldstärke bzw. Wellenlänge λ ($\Delta \lambda \sim E$) liegen. Der Verlauf der Linienflügel jedoch ist bei ersterer $\sim (\Delta \lambda)^{-\frac{3}{2}}$ gegenüber dem exponentiellen Abfall bei letzterer. Daß dieser eklatante Unterschied und damit auch die Mängel der Holtsmark-Verteilung bisher nicht erkannt wurden, liegt daran, daß sich der statistischen Verbreiterung noch die bis vor kurzem ¹⁵ unberücksichtigt gebliebene Stoßdämpfungsverbreiterung mit einem von $(\Delta \lambda)^{-\frac{1}{2}}$ praktisch schwer unterscheidbaren $(\Delta \lambda)^{-2}$ -Gesetz überlagert. In Wahrheit ist aber die statistische Verbreiterung für die Linienflügel bedeutungslos, so daß es als notwendig erscheint, die Theorie des Linienabsorptionskoeffizienten, z.B. der Balmer-Linien, erneut zu diskutieren ¹⁶.

Für kritische Durchsicht des Manuskripts danken wir Herrn Professor G. BURKHARDT.

¹⁴ LARENZ, R. W.: Naturwissenschaften **48**, 40 (1961).

¹⁵ GRIEM, H. R., A. C. KOLB and K. Y. SHEN: Phys. Rev. **116**, 4 (1959).

¹⁶ HUNGER, K., et R. W. LARENZ: Ann. d'Astrophys. **23**, 853 (1960).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

Das Mikrowellenrotationsspektrum des Indiummonochlorids*

Von

J. HOEFT

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. März 1961)

Die Rotationskonstanten sämtlicher Isotopenkombinationen des InCl werden aus dem reinen Rotationsspektrum ($J = 1 \rightarrow 2$) ermittelt und hieraus Kernabstände und Massenverhältnisse isotoper Kerne berechnet. Aus der Hyperfeinstruktur ergeben sich die Kernquadrupolkopplungskonstanten und Quadrupolmomentverhältnisse der Indium- und Chlorkerne. Es wird eine Abhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstanten des In^{115} vom Schwingungszustand des Moleküls gemessen.

I. Einleitung

Das in der Mikrowellenspektroskopie erreichbare Auflösungsvermögen ist mit dem der Spektroskopie im sichtbaren Gebiet vergleichbar. Der besondere Vorzug der Mikrowellenspektroskopie ist jedoch der, daß sie die Beobachtung reiner Rotationsspektren von Molekülen ermöglicht, aus denen die Molekülkonstanten mit großer Genauigkeit bestimmt werden können. Da die von elektrischen und magnetischen Momenten der Atomkerne verursachte Hyperfeinstruktur (HFS) der Rotationsspektren mit wachsender Zahl der Kerne immer komplizierter wird, beschränken sich die Untersuchungen auf möglichst einfache polare Moleküle. Weil die Substanzen einen Dampfdruck von mindestens 10^{-3} Torr haben müssen, ist die Zahl der mit dieser Methode bei Zimmertemperatur untersuchbaren Verbindungen sehr beschränkt.

Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der Mikrowellenspektroskopie wurde durch die Einführung heizbarer Absorptionszellen erreicht, in denen feste Substanzen verdampft werden können. Auf diesem Wege sind von HONIG u. a.¹ Verbindungen der Gruppe der Alkalihalogenide untersucht worden, die wegen ihres ausgeprägten ionischen Bindungscharakters eine verhältnismäßig geringe Quadrupol-HFS-Aufspaltung im Rotationsspektrum zeigen. Bei den Thalliumhalogeniden ist diese Quadrupol-HFS-Aufspaltung schon erheblich größer. Die Untersuchung dieser Verbindungen wurde von STITCH u. a.² am TlCl begonnen,

* D 188 (gekürzt).

¹ HONIG, A., M. MANDEL, M. L. STITCH and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **93**, 953 A (1954); **96**, 629 (1954).

² STITCH, M. L., A. HONIG and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **86**, 607 A (1952).

von MANDEL, BARRETT³ und HAPP⁴ weitergeführt und von FITZKY⁵, BARRETT und MANDEL⁶ abgeschlossen. BARRETT und MANDEL⁷ veröffentlichten ferner die ersten genaueren Moleküldaten für die relativ häufigste Isotopenkombination des Indiummonochlorids $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$, bei dem *beide* Kerne zu einer ausgeprägten Quadrupol-HFS beitragen.

In dieser Arbeit wird versucht, die aus einem Rotationsübergang des InCl -Moleküls ableitbaren Konstanten möglichst vollständig für sämtliche Isotopenkombinationen ($\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$, $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$, $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$, $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$) zu ermitteln. Unser besonderes Interesse richteten wir auf die Abhängigkeit der Kernquadrupolkopplungskonstanten vom Schwingungszustand des Moleküls. Um die Deutung der Quadrupol-HFS im Rotationspektrum zu erleichtern und die Quadrupolkopplungskonstanten möglichst genau bestimmen zu können, wird der tiefste mit unserer heizbaren Absorptionzelle beobachtbare Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ gewählt.

II. Experimentelles

Die Messungen wurden mit dem von FITZKY^{5,8} eingehend beschriebenen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionzelle durchgeführt. Die Liniengruppen des tiefsten mit dieser Absorptionzelle (X-Band-Rechteckrohr) beobachtbaren Rotationsüberganges $J = 1 \rightarrow 2$ des InCl wurden im Frequenzbereich von 12 200 bis 13 200 MHz gemessen. Als Strahlungsquelle diente ein Klystron X 12.

In früheren Untersuchungen⁹ wurde für das Spektrometer eine Nachweisempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ für den Absorptionskoeffizienten ermittelt. Der Austausch des Empfangsdetektors 1 N 23 C gegen eine Diode 1 N 23 E ergab ein um etwa den Faktor 5 besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Es bestand daher die begründete Hoffnung, mit dem Spektrometer auch noch Linien der seltenen Isotopenkombinationen $\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$ und $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$ mit natürlichen relativen Häufigkeiten von 3 % bzw. 1 % nachweisen zu können.

Im Gegensatz zu den Thalliumhalogeniden sind bei den Indiumhalogeniden die dreiwertigen Verbindungen die stabileren. Das einwertige InCl , das als Präparat zur Verfügung stand¹⁰, destillierte jedoch bei Temperaturen bis zu 250° C zum größten Teil unzersetzt aus den

³ MANDEL, M., and A.H. BARRETT: Phys. Rev. **98**, 1159 (1955).

⁴ HAPP, H.: Z. Physik **147**, 567 (1957).

⁵ FITZKY, H. G.: Z. Physik **151**, 351 (1958).

⁶ BARRETT, A.H., and M. MANDEL: Phys. Rev. **109**, 1572 (1958).

⁷ BARRETT, A.H., and M. MANDEL: Phys. Rev. **99**, 666 (1955).

⁸ FITZKY, H. G.: Z. angew. Phys. **10**, 297, 489 (1958).

⁹ FITZKY, H. G., R. HONERJÄGER u. W. WILKE: Z. Physik **149**, 471 (1957).

¹⁰ Hersteller: The Indium Corporation of America, 1676 Lincoln Avenue, Utica 4, New York.

Präparatbehältern zu den kälteren Stellen der Absorptionszelle. Dies wird einmal durch das Spektrum belegt, zum andern war es aus der Färbung der niedergeschlagenen Substanz zu erkennen. Das InCl mußte trocken aufbewahrt werden, da es bei Berührung mit Wasser sofort zerfällt.

III. Zur Theorie des Rotationsspektrums zweiatomiger Moleküle mit zwei Quadrupolkernen

Wie bereits erwähnt handelt es sich beim InCl um ein zweiatomiges polares Molekül, dessen Kerne beide ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen. Zur Deutung des Mikrowellenrotationsspektrums dient die bekannte Theorie des schwingenden Rotators unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der elektrischen Kernquadrupolmomente mit den Elektronen des Moleküls.

Schwingender Rotator

In der von HERZBERG¹¹ benutzten Schreibweise läßt sich die Rotationsenergie E_r eines zweiatomigen Moleküls im Rotationszustand J und Schwingungszustand v als Reihenentwicklung nach Potenzen von $J(J+1)$ schreiben:

$$E_r = h B_v J(J+1) - h D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1)$$

Für die Frequenz eines Rotationsüberganges $J \rightarrow J+1$ folgt daraus:

$$\nu = 2 B_v (J+1) - 4 D_v (J+1)^3 + \dots \quad (2)$$

Im konkreten Fall der Untersuchung des InCl mit einem 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer sind das zweite Glied und weitere Glieder höherer Potenzen vernachlässigbar. Der Ausdruck für die Rotationskonstante B_v lautet:

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2 - \dots \quad (3)$$

Die Konstante B_e ist mit der reduzierten Masse $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ und dem Gleichgewichtsabstand r_e der Kerne im Potentialminimum durch die Beziehung

$$B_e = h / 8 \pi^2 \mu r_e^2 \quad (4)$$

verknüpft. Unter der Annahme eines Morse-Potentials steht die Konstante α_e mit den Kernschwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ (vgl. ¹¹) in folgendem Zusammenhang:

$$\alpha_e = \frac{6 \sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6 B_e^2}{\omega_e} \quad (5)$$

¹¹ HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure I, S. 106ff. New York: D. Van Nostrand Company, Inc. 1953.

Ein Quadrupolkern

Hat einer der beiden Kerne ein elektrisches Quadrupolmoment (Kernspin $I > 1/2$), dann beobachtet man im Rotationsspektrum außer der Schwingungsfeinstruktur eine Kernquadrupol-HFS. Das Molekül besitzt eine zusätzliche Quadrupolwechselwirkungsenergie E_Q , die dem Kernquadrupolmoment Q und dem Gradienten des elektrischen Feldes $q = \nabla \mathcal{E}$ am Ort des Quadrupolkernes in Richtung der Kernverbindungsachse proportional ist. Diese Wechselwirkung hat die quantenmechanische Verknüpfung des Drehimpulses \vec{J} des Moleküls (ohne Berücksichtigung des Kernspins) mit dem Spin \vec{I} des Quadrupolkernes zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{F} zur Folge. Der Ausdruck für die Quadrupolwechselwirkungsenergie zweiatomiger Moleküle mit einem Quadrupolkern lautet in erster Näherung:

$$E_Q^{(1)} = -eqQ f(J, I, F). \quad (6)$$

Hierin bedeuten e die Elementarladung und $f(J, I, F)$ die Casimirsche Funktion¹², deren Zahlenwerte den Tabellen von GORDY¹³ oder TOWNES¹⁴ entnommen werden können.

Der Ausdruck (6) beschreibt die Quadrupol-HFS-Aufspaltung der Rotationsterme nur in den Fällen befriedigend, in denen die Energieabstände zweier benachbarter Rotationsniveaus mindestens um den Faktor 50 größer sind als die Quadrupolkopplungskonstante eqQ . Diese Angabe bezieht sich auf das Auflösungsvermögen eines 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometers. Andernfalls muß (6) durch ein Glied in zweiter Näherung ergänzt werden. Nach BARDEEN und TOWNES¹⁵ lautet der Ausdruck hierfür:

$$E_Q^{(2)} = \sum_{J'} \frac{(I J F M_F | H_Q | I J' F M_F)^2}{E_r(J) - E_r(J')} \quad (7)$$

mit $J' = J \pm 2$ und

$$\left. \begin{aligned} (I J F M_F | H_Q | I J + 2 F M_F)^2 &= \left[\frac{3eqQ}{16I(2I-1)(2J+3)} \right]^2 \times \\ &\times \frac{1}{(2J+1)(2J+5)} (F+I+J+3)(F+I+J+2) \times \\ &\times (J+I-F+2)(J+I-F+1)(J+F-I+2)(J+F-I+1) \times \\ &\times (I+F-J)(I+F-J-1). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹² CASIMIR, H. B. G.: On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons. Haarlem: Teyler's Tweede Genootschap, L. F. Bohn 1936.

¹³ GORDY, W., W. V. SMITH and R. F. TRAMBARULO: Microwave Spectroscopy, S. 374ff. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1953.

¹⁴ TOWNES, C. H., and A. L. SCHAWLOW: Microwave Spectroscopy, S. 499ff. London: McGraw Hill Book Company, Inc. 1955.

¹⁵ BARDEEN, J., and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **73**, 627, 1204 (1948).

Die Tabellen für die Zahlenwerte der Ausdrücke (8) bei GORDY¹⁶ und TOWNES¹⁷ reichen in manchen Fällen nicht aus. Diese Werte müssen für die Indiumisotope mit den Kernspins 9/2 im einzelnen berechnet werden.

Zwei Quadrupolkerne

Besitzen beide Kerne des zweiatomigen Moleküls ein elektrisches Quadrupolmoment, dann sind drei Drehimpulse (\vec{J} , \vec{I}_1 , \vec{I}_2) im quantenmechanischen Sinne zu addieren. Dies kann etwa in der Weise geschehen, daß sich zunächst der Drehimpuls \vec{J} des Moleküls und der des einen Kernels \vec{I}_1 zu einem Drehimpuls \vec{F}_1 und dieser mit dem des zweiten Kernels \vec{I}_2 zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{F} addieren. Es ist auch denkbar, daß sich \vec{J} und \vec{I}_2 zu einem \vec{F}_2 addieren. Die Addition von \vec{F}_2 und \vec{I}_1 ergibt dann wiederum \vec{F} . Die Quadrupolwechselwirkung der beiden Kerne untereinander wird dabei vernachlässigt. Unter dieser Voraussetzung kann nach BARDEEN und TOWNES¹⁸ die Quadrupol-HFS-Aufspaltung der Rotationsterme des zweiatomigen Moleküls mit zwei Quadrupolkernen berechnet werden.

Der Hamilton-Operator für die Quadrupolwechselwirkung der beiden Kerne mit den Elektronen des Moleküls läßt sich formal folgendermaßen schreiben:

$$H_Q = H_{Q_1}(J, I_1) + H_{Q_2}(J, I_2). \quad (9)$$

Die Operatoren H_{Q_1} und H_{Q_2} sind nach der Casimirschen Theorie¹² bekannt. Die dazugehörigen Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2 und Eigenwerte E_{Q_1}, E_{Q_2} können in Näherung berechnet werden [s. Gln. (6) und (7)]. Ist $H_{Q_1} \gg H_{Q_2}$, dann werden die zu H_Q gesuchten Eigenfunktionen ψ noch näherungsweise durch die ψ_1 beschrieben. Für einen bestimmten Wert der Quantenzahl F des Gesamtdrehimpulses des Moleküls erhalten wir so ein Funktionensystem $\psi_1(F_1, F)$. Für den Fall $H_{Q_2} \gg H_{Q_1}$ erhalten wir ein anderes Funktionensystem $\psi_2(F_2, F)$, das im Grenzfall $H_{Q_1} \rightarrow 0$ mit den oben erwähnten Funktionen ψ_1 identisch ist. Die beiden Eigenfunktionensysteme sind durch eine unitäre Transformation

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(F_1, F) &= \sum_{F_2} c(F_1, F_2) \psi_2(F_2, F) \\ \psi_2(F_2, F) &= \sum_{F_1} c(F_1, F_2) \psi_1(F_1, F) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

miteinander verknüpft. Die Transformationskoeffizienten $c(F_1, F_2)$ sind bis auf einen Zahlenfaktor die Racah-Koeffizienten $W(F_1 F J F_2; I_2 I_1)$ ¹⁹,

¹⁶ Siehe Fußnote ¹³, S. 404 ff.

¹⁷ Siehe Fußnote ¹⁴, S. 517 ff.

¹⁸ BARDEEN, J., and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **73**, 97 (1948).

¹⁹ RACAH, G.: Phys. Rev. **61**, 186 (1942); **62**, 438 (1942).

deren Zahlenwerte für eine Reihe von Quantenzahlen tabelliert worden sind²⁰. Es ist

$$c(F_1, F_2) = (-1)^{F+J-I_1-I_2} \sqrt{(2F_1+1)(2F_2+1)} W(F_1 F J F_2; I_2 I_1). \quad (11)$$

Gesucht sind die Eigenwerte E_Q des Operators H_Q (9). Die dazugehörigen Eigenfunktionen ψ lassen sich nach einem der beiden Funktionensysteme $\psi_1(F_1, F)$, $\psi_2(F_2, F)$ entwickeln:

$$\psi = \sum_{F_1} a(F_1) \psi_1(F_1, F). \quad (12)$$

Das Eigenwertproblem lautet also:

$$H_Q \psi = E_Q \psi. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (9), (10), (12) und der speziellen Schrödinger-Gleichungen

$$H_{Q_1} \psi_1(F_1, F) = E_{Q_1} \psi_1(F_1, F)$$

$$H_{Q_2} \psi_2(F_2, F) = E_{Q_2} \psi_2(F_2, F)$$

nimmt Gl. (13) folgende Form an:

$$\sum_{F_1} \{ [A(F_1, F_1) + E_{Q_1} - E_Q] a(F_1) + \sum_{F'_1 \neq F_1} A(F_1, F'_1) a(F'_1) \} \psi_1(F_1, F) = 0, \quad (14)$$

mit der Abkürzung

$$A(F_1, F'_1) = \sum_{F_2} c(F_1, F_2) c(F'_1, F_2) E_{Q_2}.$$

Da die $\psi_1(F_1, F)$ ein System orthogonaler Funktionen bilden, zerfällt (14) in ein System homogener Gleichungen:

$$[A(F_1, F_1) + E_{Q_1} - E_Q] a(F_1) + \sum_{F'_1 \neq F_1} A(F_1, F'_1) a(F'_1) = 0. \quad (15)$$

Die Koeffizientendeterminante dieses Gleichungssystems enthält neben den gesuchten Eigenwerten E_Q nur noch die aus (6) und (7) berechenbaren Eigenwerte E_{Q_1} und E_{Q_2} und die bekannten Transformationskoeffizienten $c(F_1, F_2)$ (11). Durch Nullsetzen der Koeffizientendeterminante gelangt man zu den gesuchten Eigenwerten E_Q des Operators H_Q (9), die die Quadrupol-HFS der Rotationsterme des zweiatomigen Moleküls mit zwei Quadrupolkernen beschreiben.

Intensitäten

Für ein Molekül mit einem Quadrupolkern (Kernspin I) gibt GORDY²¹ nach HILL²² für die relativen Intensitäten der HFS-Komponenten eines

²⁰ SIMON, A., J. H. VANDER SLUIS and L. C. BIEDENHARN: ORNL 1679.

²¹ Siehe Fußnote¹³, S. 149.

²² HILL, E. L.: Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **15**, 779 (1929).

Rotationsüberganges $J \rightarrow J + 1$ folgende Ausdrücke an:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= +1: \frac{1}{F} \cdot P(F) \cdot P(F-1) \\ \Delta F &= 0: \frac{(2F+1)}{F(F+1)} \cdot P(F) \cdot Q(F) \\ \Delta F &= -1: \frac{1}{F} \cdot Q(F) \cdot Q(F-1) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

mit

$$P(F) = (F+J)(F+J+1) - I(I+1)$$

$$Q(F) = I(I+1) - (F-J)(F-J+1).$$

Hierbei sind jeweils die größeren Werte von J und F des betreffenden Überganges einzusetzen.

Im Falle des zweiatomigen Moleküls mit zwei Quadrupolkernen gewinnt man die relativen Intensitäten durch wiederholte Anwendung der Beziehungen (16). Dies gilt jedoch nur in Näherung und unter der Voraussetzung, daß die Quadrupolkopplungskonstanten der beiden Kerne nicht von gleicher Größenordnung sind. Tabellierte Zahlenwerte der Ausdrücke (16) findet man bei GORDY¹³ und TOWNES¹⁴.

IV. Messungen und Ergebnisse

Es wurden Linien der Kernquadrupol-HFS des Rotationsüberganges $J = 1 \rightarrow 2$ aller vier Isotopenkombinationen des InCl gemessen. Die Linienfrequenzen sind in den Tabellen 1 bis 4, die daraus berechneten Molekülkonstanten in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 1. $\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$ (3%), $J = 1 \rightarrow 2$, Linienfrequenzen in MHz

$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$v = 0$	$v = 1$
$9/2 \rightarrow 7/2$ {	$6 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 2$ $5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3$	$13\,191,60 \pm 0,10$ $13\,190,80 \pm 0,10$	
$9/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 3$	$13\,134,10 \pm 0,10$	
$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 4$		
$9/2 \rightarrow 9/2$	$6 \rightarrow 6, 5 \rightarrow 5$	$13\,132,80 \pm 0,10$	
$9/2 \rightarrow 11/2$	$5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5$		
$7/2 \rightarrow 5/2$ {	$5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3$ $3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$	$13\,126,00 \pm 0,10$	
$11/2 \rightarrow 13/2$ {	$7 \rightarrow 8, 6 \rightarrow 7$ $5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5$	$13\,114,90 \pm 0,10$	$13\,052,00 \pm 0,10$

Messung der Linienfrequenzen

Mit Ausnahme des $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$, dessen natürliche relative Häufigkeit nur etwa 1% beträgt, wurden die Linien des InCl bei einer Temperatur von 210° C beobachtet. Die Empfindlichkeit unseres Spektrometers reichte nicht aus, um bei dieser Temperatur auch die Linien des $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$ nachweisen zu können. Die Temperatur der Absorptionszelle wurde

Die in der Tabelle angegebenen Frequenzen sind in MHz angegeben.

$F_K \rightarrow F'_K$	$F \rightarrow F'$	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$
$9/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 3$	13140,70 \pm 0,10					
	$6 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 2$	13139,00 \pm 0,05					
	$5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3$	13138,15 \pm 0,05					
	$5 \rightarrow 5$	13136,30 \pm 0,10					
$9/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	13083,50 \pm 0,10					
	$6 \rightarrow 5$	13082,30 \pm 0,10					
	$6 \rightarrow 6$	13081,80 \pm 0,10					
	$4 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 3$	13080,80 \pm 0,06	13018,60 \pm 0,10				
$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 4$	13079,70 \pm 0,05					
	$6 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 4$	13079,30 \pm 0,05					
	$6 \rightarrow 6, 5 \rightarrow 5$	13078,95 \pm 0,05	13017,50 \pm 0,15	12955,50 \pm 0,15			
	$\{4 \rightarrow 5$	13076,90 \pm 0,10					
$9/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6$						
	$5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3$	13072,60 \pm 0,10	13010,70 \pm 0,10	12948,70 \pm 0,10	12886,70 \pm 0,15		
	$3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$						
	$5 \rightarrow 5$	13063,40 \pm 0,05					
$11/2 \rightarrow 13,2$	$7 \rightarrow 8, 6 \rightarrow 7$	13061,40 \pm 0,10					
	$5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5$	13059,00 \pm 0,05	12999,20 \pm 0,10	12937,40 \pm 0,10	12875,80 \pm 0,15	12814,40 \pm 0,15	12753,30 \pm 0,20
	$7 \rightarrow 7$						
	$4 \rightarrow 4$	12992,00 \pm 0,05	12930,90 \pm 0,10				
$7/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 3$	12991,20 \pm 0,05	12930,00 \pm 0,10				
	$4 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 3$	12990,30 \pm 0,05	12928,70 \pm 0,10				
	$5 \rightarrow 5$	12989,25 \pm 0,05	12927,70 \pm 0,10				
	$2 \rightarrow 2$	12988,40 \pm 0,05					
$11/2 \rightarrow 9/2$	$6 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 4$	12961,80 \pm 0,05	12900,00 \pm 0,15				
	$6 \rightarrow 6$	12961,30 \pm 0,05					
	$5 \rightarrow 5$	12959,90 \pm 0,05	12898,40 \pm 0,15				
	$5 \rightarrow 4$	12959,00 \pm 0,05					
$11/2 \rightarrow 11/2$	$7 \rightarrow 7$	12958,40 \pm 0,05	12897,20 \pm 0,15				
	$4 \rightarrow 4$		12896,00 \pm 0,15				
	$7 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 3$						
	$4 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 4$	12933,90 \pm 0,10	12872,65 \pm 0,10	12811,70 \pm 0,15			
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6, 2 \rightarrow 3$	12930,40 \pm 0,10	12868,90 \pm 0,15	12808,00 \pm 0,15			

daher auf 250° C gesteigert. Dabei mußte die durch den höheren Dampfdruck bedingte Verbreiterung der Linien in Kauf genommen werden. Aus diesem Grunde und wegen des bei diesen Linien so kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses konnte bei dieser Isotopenkombination die vom Chlorkern verursachte Quadrupol-HFS nicht gemessen werden. In der Tabelle 6 fehlt daher der Wert für die Quadrupolkopplungskonstante des Chlorkerns im $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$.

Die von den Indiumkernen herrührende Quadrupol-HFS-Aufspaltung übertrifft die Schwingungseinstrukturaufspaltung der Rotations-

Tabelle 3. $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$ (1%), $J = 1 \rightarrow 2$, *Linienfrequenzen in MHz*

$F_1 \rightarrow F'_1$	$F \rightarrow F'$	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$9/2 \rightarrow 7/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 2 \\ 5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3 \end{array} \right\}$	$12651,50 \pm 0,40$		
$9/2 \rightarrow 9/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 3 \\ 6 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 4 \end{array} \right\}$	$12593,10 \pm 0,20$		
$9/2 \rightarrow 11/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \rightarrow 6, 5 \rightarrow 5 \\ 5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5 \end{array} \right\}$			
$9/2 \rightarrow 9/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3 \\ 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1 \end{array} \right\}$			
$7/2 \rightarrow 5/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3 \\ 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1 \end{array} \right\}$	$12586,00 \pm 0,20$		
$11/2 \rightarrow 13/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \rightarrow 8, 6 \rightarrow 7 \\ 5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5 \end{array} \right\}$	$12575,10 \pm 0,20$	$12516,60 \pm 0,20$	$12458,20 \pm 0,20$

linien um ein Mehrfaches. Diese Tatsache erschwerte die Zuordnung der HFS-Linien zu den einzelnen Schwingungszuständen des Moleküls erheblich. Hinzu kommt noch die Überlappung der Liniengruppen jeweils zweier Isotopenkombinationen, die sich in ihren natürlichen relativen Konzentrationen wesentlich unterscheiden ($\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$: 3% und $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$: 72%; $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$: 1% und $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$: 24%). Deshalb ließ sich nur die kurzwellige Hälfte der Quadrupol-HFS der Moleküle $\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$ und $\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$ im Schwingungszustand $v = 0$ messen. Der Nachweis dieser Linien wurde durch die wesentlich stärkeren Linien der häufigeren Isotopenkombinationen erschwert, deren Stark-Komponenten nicht nur die Linienintensitäten fälschen, sondern auch die Auffindung schwacher Linien in der Nachbarschaft in Frage stellen.

Rotationskonstanten, Kernabstände und Massenverhältnisse

Die Rotationskonstanten B_v in Tabelle 5 wurden mit Hilfe der Beziehungen (2) und (3) berechnet. Das zweite Glied in Gl. (2) konnte dabei vernachlässigt werden. Die Konstante D_v hat nämlich im Falle des $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ einen Wert von nur 1,55 kHz. D_v wurde mit den von FROSLIE und WINANS²³ aus dem Schwingungsspektrum des $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ ermittelten Kernschwingungskonstanten berechnet (vgl. ¹¹). Mit den

²³ FROSLIE, H.M., and J.G. WINANS: Phys. Rev. **72**, 481 (1947).

Tabelle 4. $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$ (24%), $J = 1 \rightarrow 2$, Linienfrequenzen in MHz

$F_1 \rightarrow F'_1$	$F \rightarrow F'$	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$
$9/2 \rightarrow 7/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 2 \\ 5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3 \end{array} \right\}$	$12599,10 \pm 0,06$ $12598,45 \pm 0,06$				
$9/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 3$	$12540,85 \pm 0,06$	$12482,50 \pm 0,06$	$12424,40 \pm 0,10$		
$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 4$					
$9/2 \rightarrow 9/2$	$6 \rightarrow 6, 5 \rightarrow 5$	$12539,90 \pm 0,10$	$12481,60 \pm 0,10$	$12423,45 \pm 0,10$		
$9/2 \rightarrow 11/2$	$5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5$					
$9/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6$	$12538,00 \pm 0,10$	$12479,60 \pm 0,10$			
$7/2 \rightarrow 5/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3 \\ 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1 \end{array} \right\}$	$12532,90 \pm 0,10$	$12474,60 \pm 0,10$	$12416,65 \pm 0,10$	$12358,65 \pm 0,15$	
$11/2 \rightarrow 13/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \rightarrow 5 \\ 7 \rightarrow 8, 6 \rightarrow 7 \\ 5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5 \\ 7 \rightarrow 7 \end{array} \right\}$	$12523,00 \pm 0,10$ $12521,40 \pm 0,10$ $12519,70 \pm 0,10$	$12463,30 \pm 0,10$	$12405,30 \pm 0,10$	$12347,30 \pm 0,10$	$12289,50 \pm 0,20$
$7/2 \rightarrow 7/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \rightarrow 4 \\ 3 \rightarrow 3 \\ 4 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 3 \\ 5 \rightarrow 5 \\ 2 \rightarrow 2 \end{array} \right\}$	$12451,90 \pm 0,10$ $12451,30 \pm 0,10$ $12450,55 \pm 0,10$ $12449,75 \pm 0,10$ $12449,10 \pm 0,10$				
$11/2 \rightarrow 9/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 4 \\ 6 \rightarrow 6 \\ 5 \rightarrow 5 \\ 7 \rightarrow 7 \\ 4 \rightarrow 4 \\ 7 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 3 \end{array} \right\}$	$12421,35 \pm 0,10$ $12420,00 \pm 0,10$ $12418,90 \pm 0,10$ $12418,00 \pm 0,10$	$12363,60 \pm 0,15$ $12362,30 \pm 0,15$ $12361,20 \pm 0,15$ $12360,35 \pm 0,15$			
$11/2 \rightarrow 11/2$						
$11/2 \rightarrow 9/2$						
$7/2 \rightarrow 9/2$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 4 \\ 5 \rightarrow 6, 2 \rightarrow 3 \end{array} \right\}$	$12393,70 \pm 0,06$ $12391,00 \pm 0,10$	$12336,30 \pm 0,10$ $12333,60 \pm 0,10$	$12278,90 \pm 0,15$ $12276,30 \pm 0,15$		

bekannten Kernschwingungskonstanten ergibt die unter der Annahme eines Morse-Potentials gültige Beziehung (5) für die Konstante α_e des $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ einen Wert von 13,8 MHz.

Es ist auffallend, daß die mit Hilfe der Elektronenbeugung gewonnenen Werte für die Kernabstände systematisch zu groß ausfallen. Von BRODE²⁴ wird für den Kernabstand im InCl ein Wert von 2,42 Å angegeben.

Tabelle 5

	B_e (MHz)	α_e (MHz)	γ_e (kHz)	r_e (Å)
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$	$3283,10 \pm 0,04$	$15,73 \pm 0,04$	24 ± 8	$2,4011 \pm 0,0001$
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$	$3269,58 \pm 0,04$	$15,55 \pm 0,04$		$2,4011 \pm 0,0001$
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$	$3147,59 \pm 0,08$	$14,63 \pm 0,08$		$2,4011 \pm 0,0001$
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$	$3134,09 \pm 0,04$	$14,53 \pm 0,04$		$2,4011 \pm 0,0001$

Massenverhältnisse

	Molekel	Diese Arbeit	Andere Arbeiten	Literatur
$\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$	In^{113}Cl	$0,945939 \pm 0,000045$	$0,9459779 \pm 0,0000009$	[a]
$\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$	In^{115}Cl	$0,945949 \pm 0,000030$	$0,9459803 \pm 0,0000015$	[b]
$\text{In}^{113}/\text{In}^{115}$	InCl^{35}	$0,982586 \pm 0,000060$	$0,982596 \pm 0,000006$	[c]
$\text{In}^{113}/\text{In}^{115}$	InCl^{37}	$0,982639 \pm 0,000090$		

[a] COLLINS, T.L., W.H. JOHNSON jr. and A.O. NIER: Phys. Rev. **94**, 398 (1954).

[b] HONIG, A., M. MANDEL, M.L. STITCH and C.H. TOWNES: Phys. Rev. **96**, 629 (1954).

[c] HALSTEDT, R.E.: Phys. Rev. **88**, 666 (1952).

Nach TOWNES²⁵ lassen sich die Massenverhältnisse m_1/m_2 isotoper Kerne mit großer Genauigkeit aus den Rotationskonstanten $B_e^{(1)}$ und $B_e^{(2)}$ zweier isotoper Moleküle (X_1Y) und (X_2Y) nach der Beziehung

$$m_1/m_2 = \frac{(m/m_2) (B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + m/m_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}} \quad (17)$$

berechnen. m bedeutet die Masse des mit Y bezeichneten Kernes. Da das Massenverhältnis m/m_2 in den Zähler und Nenner eingeht, braucht es nur mit geringer Genauigkeit bekannt sein. In Tabelle 5 sind die mit unseren gemessenen B_e -Werten berechneten Massenverhältnisse der Chlor- und Indiumisotope aufgeführt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

Kernquadrupolkopplungskonstanten

Bei der Berechnung des Spektrums mit der vom Chlorkern verursachten Quadrupol-HFS wurden sämtliche nach der Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ möglichen Übergänge berücksichtigt und in die Deutung des gemessenen Spektrums einbezogen. Die Fig. 1 bis 3 zeigen als

²⁴ BRODE, H.: Ann. Physik **37**, 344 (1940).

²⁵ Siehe Fußnote ¹⁴, S. 14.

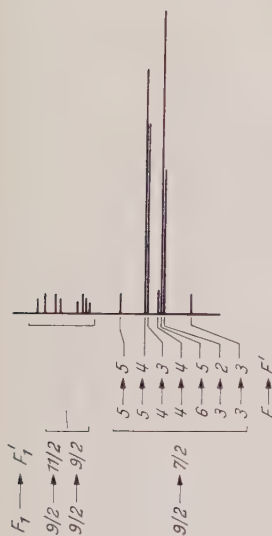
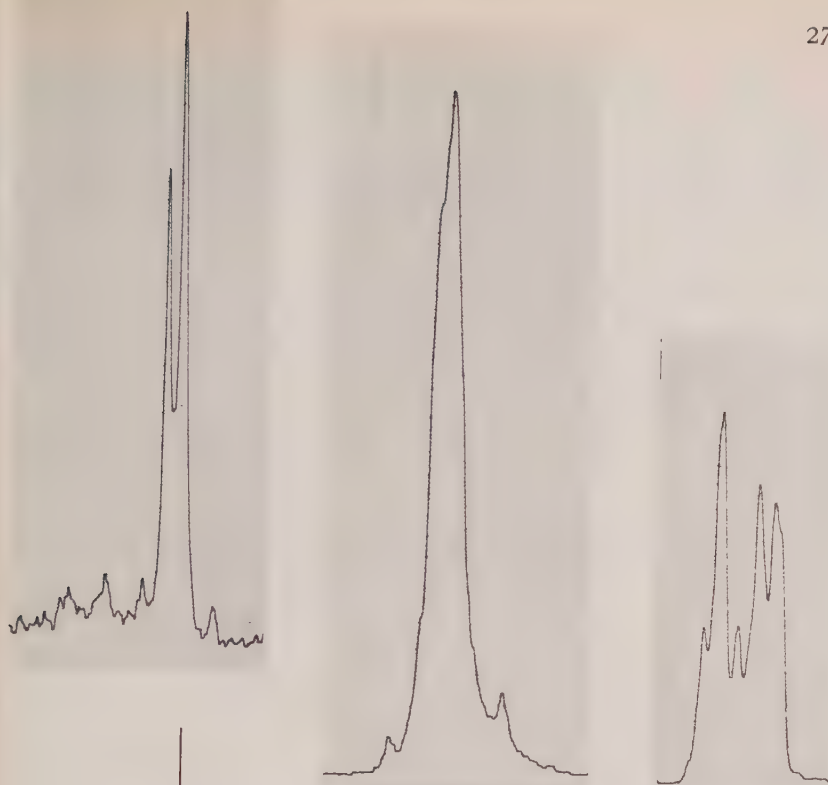


Fig. 1

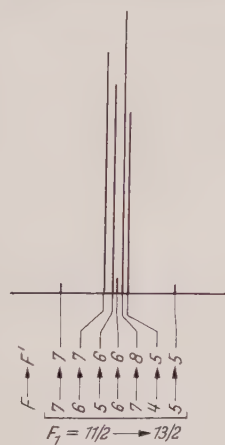


Fig. 2



Fig. 3

Fig. 1. Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ im Schwingungszustand $v = 0$. Rechte Liniengruppe: $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$, $F_1 = 9/2 \rightarrow 7/2$. Linke Liniengruppe: $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$, $F_1 = 9/2 \rightarrow 11/2$, $9/2 \rightarrow 9/2$

Fig. 2. Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ im Schwingungszustand $v = 0$, $\text{In}^{116}\text{Cl}^{35}$, $F_1 = 11/2 \rightarrow 13/2$

Fig. 3. Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ im Schwingungszustand $v = 0$, $\text{In}^{116}\text{Cl}^{35}$, $F_1 = 7/2 \rightarrow 7/2$

Beispiele die Quadrupol-HFS des Chlorkerns in den HFS-Übergängen $F_1 = 9/2 \rightarrow 7/2$, $11/2 \rightarrow 13/2$ und $7/2 \rightarrow 7/2$ des Indiumkernes im Falle des $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$. Den Schreiberdiagrammen sind die berechneten Aufspaltungsbilder gegenübergestellt. Schwächere Komponenten mit $1F = 1F_1$ sind deutlich zu erkennen. Durch Berücksichtigung dieser Linien konnten

Tabelle 6. Quadrupolkopplungskonstanten der Indiumkerne

	eqQ (MHz) (diese Arbeit)			eqQ (MHz) (frühere Arbeiten) $v=0$	Literatur
	$v=0$	$v=1$	$v=2$		
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$	$-646,9 \pm 1,5$				6
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$	$-657,26 \pm 0,50$	$-654,09 \pm 0,85$	$-649,3 \pm 1,1$	-655 ± 6	
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$	$-648,6 \pm 3,8$				
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$	$-657,20 \pm 0,45$	$-653,70 \pm 0,85$	$-650,3 \pm 1,1$		

Quadrupolkopplungskonstanten der Chlorkerne

	eqQ (MHz)		Literatur
	(diese Arbeit) $v=0$	(frühere Arbeiten) $v=0$	
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{35}$	$-13,0 \pm 1,4$		6
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$	$-13,28 \pm 0,21$	-18 ± 2	
$\text{In}^{113}\text{Cl}^{37}$			
$\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$	$-10,11 \pm 0,45$		

Verhältnisse der Quadrupolmomente der isotopten Kerne

	(diese Arbeit)	(frühere Arbeiten)	Literatur
Q^{115}/Q^{113}	$1,0159 \pm 0,0023$	$1,0146 \pm 0,0001$	[a]
Q^{35}/Q^{37}	$1,31 \pm 0,06$	$1,2688 \pm 0,0002$	[b]

[a] MANN, A. K., and P. KUSCH: Phys. Rev. **77**, 427 (1950).

[b] WANG, T. C., C. H. TOWNES, A. L. SCHAWLOW and A. N. HOLDEN: Phys. Rev. **86**, 809 (1952).

die eqQ -Werte der isotopten Chlorkerne im In^{115}Cl mit der in Tabelle 6 angegebenen Genauigkeit bestimmt werden.

Unser Wert für die Kernquadrupolkopplungskonstante des Chlors im $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ stimmt weder mit dem früheren⁷ noch mit dem korrigierten Wert⁶ von BARRETT und MANDEL überein. Diese Abweichung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß von uns bei der Berechnung der Quadrupolenergien nach Gl. (15) sämtliche Säkular determinanten vollständig und nicht nur in Näherung berechnet wurden. Außerdem wurde bei der Berechnung der Quadrupolenergien des Indiumkernes die zweite Näherung [s. Gl. (7)] einbezogen. Allein die Berücksichtigung dieser zweiten Näherung ergibt Termverschiebungen bis zu 400 kHz. Die

Entartung des Terms $J = 2$, $F_1 = 9/2$, $11/2$ wird aufgehoben. Die Term-aufspaltung beträgt rund 550 kHz.

Meßbare Linienverschiebungen in der HFS des Rotationsüber-ganges $J = 1 \rightarrow 2$ des InCl (Elektronengrundzustand $^1\Sigma$) durch magne-tische Dipolwechselwirkungen zwischen den Kernen und der Elektronen-hülle und zwischen den einzelnen Kernen wurden nicht festgestellt.

Die Quadrupolkopplungskonstanten des Indiumkerns der Moleküle $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ und $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$ konnten in den Schwingungszuständen $v = 0$, 1 und 2 mit größerer Genauigkeit bestimmt werden. Es ergab sich eine eindeutige Abhängigkeit der

eqQ -Werte vom Schwin-gungszustand. In Fig. 4 sind die Kernquadrupolkopp-lungskonstanten des In^{115} über dem mittleren Kernab-stand r der Isotopenkom-binationen $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ und $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$ aufgetragen, der sich auf Grund der Anhar-monizität des Potentials mit wachsender Schwin-gungsquantenzahl v ver-größert. Aus dieser Dar-stellung ist eine deutliche Abnahme der eqQ -Werte

mit wachsendem mittleren Kernabstand zu erkennen. Eine ähnliche Abhängigkeit der eqQ -Werte wurde von FABRICAND, LEE u.a.^{26, 27, 28} bei der Untersuchung der HFS des Rotationsüberganges $J = 0 \rightarrow 1$ von KCl und KBr im Molekülstrahl beobachtet.

Diese Änderung der Kernquadrupolkopplungskonstanten mit dem mittleren Kernabstand läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, in wel-chem Zusammenhang die Größe q mit dem Kernabstand steht. q be-deutet den Gradienten des elektrischen Feldes in Richtung der Kern-verbindungsachse, das von sämtlichen Ladungsträgern außerhalb einer kleinen Kugel um den Kern am Kernort erzeugt wird. Im Falle des InCl wird q im wesentlichen vom $5p$ -Elektron des Indiums, das die Elektronenkonfiguration $5s^2 5p$ hat, hervorgerufen. Auf Grund der vor-wiegend ionischen Bindung des InCl wird dieses Elektron in weitgehendem

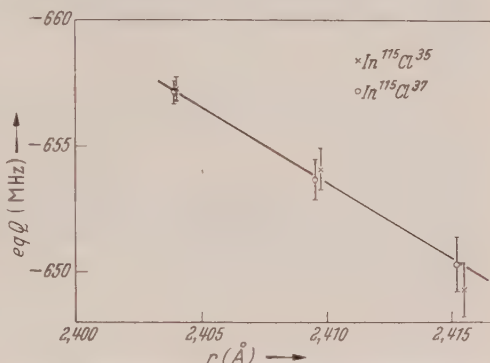


Fig. 4. Quadrupolkopplungskonstanten des Indiumkerns der Isotopenkombinationen $\text{In}^{115}\text{Cl}^{35}$ und $\text{In}^{115}\text{Cl}^{37}$ in Abhängigkeit vom mittleren Kernabstand in den Schwingungszuständen $v = 0, 1, 2$

²⁶ FABRICAND, B.P., R.O. CARLSON, C.A. LEE and I.I. RABI: Phys. Rev. **86**, 607 A (1952).

²⁷ LEE, C.A., B.P. FABRICAND, R.O. CARLSON and I.I. RABI: Phys. Rev. **91**, 1395 (1953).

²⁸ FABRICAND, B.P., R.O. CARLSON, C.A. LEE and I.I. RABI: Phys. Rev. **91**, 1403 (1953).

Maße in die $3s^2 3p^5$ -Elektronenkonfiguration des Chlors eingefügt. Im Grenzfall der rein ionischen Bindung besäße Chlor die Elektronenkonfiguration $3s^2 3p^6$. Eine Vergrößerung des Kernabstandes hat eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Indiumkern und $5p$ -Elektron zur Folge, die bei rein ionischer Bindung am größten ist. Da q allgemein proportional $1/r_i^3$ ist, wobei in unserem Falle r_i den Abstand zwischen $5p$ -Elektron und Indiumkern bedeutet, muß sich q und damit auch die Kernquadrupolkopplungskonstante eqQ mit dem Kernabstand merklich ändern. Bei vorwiegend ionischer Bindung und großem Kernquadrupolmoment Q müßte also eine deutliche Verringerung des eqQ -Wertes mit wachsendem Kernabstand meßbar sein. Dies wird vom Experiment bestätigt.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER herzlich, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie durch sein reges Interesse und seine großzügige Unterstützung förderte.

Ich danke der Institutswerkstatt unter der Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung beim Bau des Mikrowellenspektrometers.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Zur Theorie des Exzitons*

Von

ALFRED SCHÖNHOFER

(Eingegangen am 12. April 1961)

Die angeregten Elektronenzustände im Kristall werden aus einem neuen Determinantenansatz abgeleitet. Für die Einelektronfunktionen dieses Ansatzes ergeben sich mittels der Variationsmethode Bestimmungsgleichungen, aus denen Bandzustände und Exzitonenzustände einheitlich folgen. Als Grenzfall für „große Exzitonenradien“ resultiert das wasserstoffähnliche Exziton; im allgemeinen sind jedoch andere Spektren zu erwarten. Das Verfahren umfaßt die verschiedenen bisherigen Exzitonenmechanismen (WANNIER, HELLER-MARCUS).

1. Einleitung

Für die Elektronen in einem idealen, starren Kristallgitter existieren neben den gewöhnlichen Energiebändern bekanntlich noch weitere erlaubte Energiestufen. Seit der Einführung des Exzitonenbegriffs durch FRENKEL wurden diese speziellen, über die Bändertheorie hinausgehenden Anregungszustände des Festkörpers in zahlreichen Arbeiten untersucht. Die Kompliziertheit des Problems erforderte dabei zumeist die Beschränkung auf gewisse Grenzfälle und die Anwendung stark vereinfachender, nicht immer klar überschaubarer Näherungen. Andererseits bilden gerade die Ergebnisse dieser Untersuchungen, wie etwa das Zweiteilchenbild des Exzitons, eine wesentliche Grundlage weiterer theoretischer Überlegungen, z.B. der Theorie des Exzitons im deformierbaren Kristallgitter¹. Im folgenden soll ein einheitliches Verfahren angegeben werden, das die bisherigen Grenzfälle enthält, darüber hinaus im Prinzip auch die Berechnung allgemeinerer Fälle gestattet und die jeweils notwendigen Vernachlässigungen möglichst klar erkennen läßt. Es wird dazu ein geeigneter, hinreichend allgemeiner Ansatz für die Gesamteigenfunktion des Systems in Verbindung mit der Variationsmethode benutzt. Elektronische Polarisationswirkungen werden durch diesen Ansatz noch nicht erfaßt; doch ließe sich das Verfahren in dieser Hinsicht verallgemeinern.

* Diss. Technische Hochschule München 1960 in gekürzter Fassung. Ein kurzer Auszug findet sich in den Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague 1960.

¹ FRENKEL, J.: Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931). — WANNIER, G. H.: Phys. Rev. **52**, 191 (1937). — HELLER, W. R., u. A. MARCUS: Phys. Rev. **84**, 809 (1951). — TAKEUTI, Y.: Progr. Theor. Phys. **18**, 421 (1957). — HAKEN, H., u. W. SCHOTTKY: Z. phys. Chem. **16**, 218 (1958). — HAKEN, H.: Z. Physik **146**, 527 (1956). — Nuovo Cim. **3**, 1230 (1956). — Zusammenfassende Darstellungen: HAKEN, H.: Fortschr. Phys. **6**, 271 (1958). — Referat in Halbleiterprobleme IV. Braunschweig 1958.

2. Der Ansatz für die Gesamteigenfunktion

Wir betrachten einen idealen Kristall mit einem Gitterteilchen in der Elementarzelle und einem Elektron pro Gitterteilchen; von der Bewegung der letzteren sehen wir im Sinne der statischen Näherung ab (starres Gitter). Im Kristall denken wir uns ein von den Vektoren $N_i a_i$ ($i = 1, 2, 3$; $N_i \gg 1$ und ganzzahlig; a_i Grundvektoren des Kristallgitters) aufgespanntes Parallelepipeden als Grundgebiet abgegrenzt². Die Schrödinger-Gleichung für die $N_1 N_2 N_3 = N$ Elektronen dieses Grundgebiets lautet

$$\left. \begin{aligned} H \psi(r_1, \dots, r_N) &= E \psi(r_1, \dots, r_N), \\ H &= \sum \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right] + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \sum_i H_i + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}; \\ V(r) &= V(r + \mathfrak{R}_n). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Dabei seien \mathfrak{R}_n ($n = 1, \dots, N$) die Ortsvektoren der N Gitterteilchen im Grundgebiet und speziell $\mathfrak{R}_1 = 0$ gesetzt. Für die Eigenfunktionen $\psi(r_1, \dots, r_N)$ fordern wir die üblichen periodischen Grenzbedingungen in den einzelnen Elektronenkoordinaten. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, lassen wir den Elektronenspin unberücksichtigt und stellen die Antisymmetrieforderung wie üblich allein bezüglich der Ortskoordinaten. Führen wir Verschiebungsoperatoren $D(r)$ ein, deren Wirkung auf eine beliebige Funktion $f(r_1, r_2, \dots)$ von Ortsvektoren r_1, r_2, \dots definiert ist durch die Gleichung

$$D(r) f(r_1, r_2, \dots) = f(r_1 - r, r_2 - r, \dots), \quad (2)$$

so läßt sich die Translationssymmetrie des Problems durch die Vertauschungsrelation

$$[H, D(\mathfrak{R}_n)] = 0 \quad (3)$$

ausdrücken. Hieraus folgt bekanntlich für die Eigenfunktionen $\psi(r_1, \dots, r_N)$ die Beziehung

$$\psi(r_1 + \mathfrak{R}_n, \dots, r_N + \mathfrak{R}_n) = e^{i\mathfrak{R}_n} \psi(r_1, \dots, r_N), \quad (4)$$

wobei der „Gesamt-Ausbreitungsvektor“ \mathfrak{R} nur bis auf Vektoren des reziproken Gitters bestimmt ist.

Der einfachste Näherungsansatz für die Lösungen der komplizierten Eigenwertgleichung (1) besteht in einer N -reihigen Determinante orthonormierter Eielektronenfunktionen $\psi_i(r_i)$; er führt zu den Fockschen Gleichungen³ und wegen der Gitterperiodizität des darin auftretenden

² Zur Problematik des Grundgebiets, der periodischen Grenzbedingungen und der elektrischen Neutralität beim Mehrelektronenproblem im Festkörper vgl. VOLZ, H., u. H. HAKEN: Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951).

³ Vgl. z. B. SEITZ, F.: The Modern Theory of Solids. New York u. London 1940. REITZ, J. R.: Methods of the One-Electron Theory of Solids. In: Solid State Physics, Bd. 1.

Fockschens Operators zur Lösungsform der Bloch-Funktionen. Im Sinne der Näherung bei der Ableitung des Koopmansschen Theorems⁴ dürfen wir dabei für den Fall, daß nur wenige Elektronen angeregt sind, den jeweiligen Fockschens Operator durch den des Kristallgrundzustands ersetzen. Dann gilt also für die Bloch-Funktionen die Gleichung

$$\mathcal{H} \psi_{i_i}^{(n)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(i_i) \psi_{i_i}^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H} &= H_0 + e^2 \sum_i \int \frac{|\psi_{i_i}^{(1)}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - e^2 \sum_i \psi_{i_i}^{(1)}(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_{i_i}^{(1)*}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \dots d\tau', \\ H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}); \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

dabei bedeuten die Punkte unter dem Integralzeichen in (6), daß die Funktion $f(\mathbf{r})$, auf welche der Integraloperator wirkt, als $f(\mathbf{r}')$ in den Integranden zu setzen ist. Der Index n numeriert die Energiebänder, aus denen auf Grund der Gitterperiodizität von \mathcal{H} ,

$$[\mathcal{H}, D(\mathfrak{R}_m)] = 0, \quad (7)$$

das Eigenwertspektrum dieses Operators im allgemeinen bestehen wird; wir setzen voraus, daß das Valenzband ($n=1$) vom Leitungsband ($n=2$) durch eine Energielücke getrennt ist, so daß ein Isolator vorliegt. Der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_i (i=1, \dots, N)$ kennzeichnet jeweils die N Terme eines Bands. Unter Benützung der obigen Näherung für den Fockschens Operator ergibt der Focksche Energieausdruck die für die Bändertheorie wesentliche Additivität der Eielektronenergien $\varepsilon_n(\mathfrak{k}_i)$.

Der besprochene Ansatz für $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ liefert die Bändertheorie des Festkörpers. Um einen Variationsansatz aufzustellen, der auch angeregte Zustände des Systems mit Energieeigenwerten außerhalb des Bänderschemas erfaßt, gehen wir — im anschaulichen „atomistischen“ Bild des Festkörpers — von der Determinante

$$\Phi(\mathfrak{R}_m) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_1) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_{m-1}) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_{m-1}) \\ \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_m) & \dots & \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_m) \\ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_{m+1}) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_{m+1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_N) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

aus. Für die darin auftretenden Eielektronenfunktionen φ und $\tilde{\varphi}$ fordern wir die Orthonormierungsrelationen

$$\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}) d\tau = \delta_{1n} \quad (9)$$

⁴ Vgl. z.B. SEITZ, F.: 1. c.

und

$$\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) d\tau = 0 \quad (10)$$

für $n = 1, \dots, N$, sowie

$$\int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) d\tau = 1. \quad (11)$$

Die $\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$ werden sich nachher als die Wannier-Funktionen des Valenzbands erweisen. Dagegen wird sich zeigen, daß $\tilde{\varphi}$ keine Wannier-Funktion ist. Mit einer geeigneten, am Ort \mathfrak{R}_m lokalisierten Funktion $\tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m)$ läßt sich durch $\Phi(\mathfrak{R}_m)$ offenbar näherungsweise ein Zustand des Kristalls darstellen, in dem das m -te Gitteratom angeregt ist. Da sich $\tilde{\varphi}$ mit den φ beliebig überlappen und über viele Gitterabstände hin erstrecken kann, werden dabei auch die polaren Anregungszustände mit erfaßt, also der Fall, daß sich das angeregte Elektron bei anderen Atomen aufhält als dem, von welchem es stammt. Mit nichtlokalisiertem $\tilde{\varphi}$ wird schließlich der Fall der Ionisation des m -ten Gitteratoms beschrieben. — Daß wir in $\Phi(\mathfrak{R}_m)$ außer $\tilde{\varphi}$ nur eine weitere Funktion φ benutzen, ist eine Näherung, und zwar bedeutet es, daß wir von der Polarisierung der Elektronenhüllen der Gitteratome durch die Anregung absehen. Unser Ansatz läßt sich im Prinzip dadurch verbessern, daß man in (8) weitere Einelektronenfunktionen einführt und so die genannte Polarisationswirkung erfaßt⁵.

$\Phi(\mathfrak{R}_m)$ hat noch nicht die aus der Translationssymmetrie des Hamilton-Operators H resultierende Eigenschaft (4). Um eine Funktion $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ mit dieser Eigenschaft zu erhalten, bilden wir eine Linearkombination der Determinanten (8). Mit der aus (9), (10), (11) folgenden Orthonormierungsrelation

$$\int \Phi^*(\mathfrak{R}_m) \Phi(\mathfrak{R}_n) d\tau = \delta_{mn} \quad (12)$$

und der im Anhang begründeten Beziehung

$$\Phi(\mathfrak{R}_n) = D(\mathfrak{R}_n) \Phi \quad (13)$$

sowie (4) ergibt sich die geläufige Form

$$\psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}_n} \Phi(\mathfrak{R}_n). \quad (14)$$

Dabei lassen wir zu, daß auch die $\Phi(\mathfrak{R}_n)$ noch von \mathfrak{R} abhängen; deshalb sind diese Funktionen im allgemeinen nicht die „Wannier-Funktionen“ der Gesamteigenfunktion, d.h. die Koeffizienten der Fourier-Entwicklung von $\psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ im \mathfrak{R} -Raum.

Die den Einelektronenfunktionen φ und $\tilde{\varphi}$ auferlegten Orthonormierungsbedingungen (9), (11) und (10) mit $n \neq 1$ bedeuten keine Einschränkung für $\psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, da der Übergang von nicht orthonormierten

⁵ Derartige Möglichkeiten wurden bereits von anderer Seite betrachtet; vgl. HAKEN, H., u. W. SCHOTTKY: I. c.

Funktionen zu dem orthonormierten System $\tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_1), \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$, $n = 2, \dots, N$, die Determinante Φ nur um einen konstanten Faktor ändert. Aber auch durch die zusätzliche Bedingung (10), $n = 1$, wird die Gesamteigenfunktion nicht unzulässig eingeschränkt, wie sich leicht zeigen läßt, wenn man $\psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ und die Eigenfunktion des Grundzustands

$$\psi^G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_1) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_N) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

als Näherungs-Eigenfunktionen des hermiteschen Operators H zu einander orthogonal voraussetzt⁶.

Unsere Ansatzform (14) umfaßt die üblichen, in einer Summe von Determinanten aus Wannier- oder Bloch-Funktionen des Valenz- und Leitungsbands bestehenden Ansätze für $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$; man erkennt dies z.B., indem man $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ unter Vernachlässigung des Beitrags höherer Bänder nach den Wannier-Funktionen des Leitungsbands entwickelt. Für sehr große Gitterkonstante geht (14) in den Frenkelschen Exzitonensatz über, wenn wir φ und $\tilde{\varphi}$ durch die entsprechenden Eigenfunktionen der freien Atome ersetzen.

3. Ableitung der Exzitonengleichung

Im folgenden sollen nun mit Hilfe der Variationsmethode Bestimmungsgleichungen für die Eielektronenfunktionen $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ und $\varphi(\mathbf{r})$ des Ansatzes (14) abgeleitet werden. Zunächst drücken wir die Gesamtenergie $E = \int \psi_{\mathfrak{R}}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) H \psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau$ mittels $\tilde{\varphi}$ und φ aus. Mit (14), (13) und (3) ergibt sich

$$E = \sum_m e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}_m} H(\mathfrak{R}_m), \quad (16)$$

wobei

$$H(\mathfrak{R}_m) = H^*(-\mathfrak{R}_m) = \int \Phi^* H D(\mathfrak{R}_m) \Phi d\tau \quad (17)$$

ist. (16) stellt im allgemeinen wiederum nicht die Fourier-Entwicklung von $E(\mathfrak{R})$ im \mathfrak{R} -Raum dar, weil mit Φ auch die $H(\mathfrak{R}_m)$ noch von \mathfrak{R} abhängen können.

Die Ausrechnung der Matricelemente $H(\mathfrak{R}_m)$ ist im Anhang durchgeführt; sie liefert für $m = 1$

$$\left. \begin{aligned} H(0) &= \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) H_0 \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) d\tau + (N-1) \int \varphi^*(\mathbf{r}) H_0 \varphi(\mathbf{r}) d\tau + \\ &+ e^2 \sum_{n \neq 1} \int \frac{|\tilde{\varphi}(\mathbf{r})|^2 |\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2 - \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \\ &+ (N-2) \frac{e^2}{2} \sum_{n \neq 1} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r})|^2 |\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2 - \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

⁶ Vgl. SCHÖNHOFER, A.: Diss. Technische Hochschule München, 1960.

und für $m = 2, \dots, N$

$$H(\mathfrak{R}_m) = - \int \tilde{q}^*(\mathbf{r}) \tilde{q}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau \cdot \left[\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) H_0 \varphi(\mathbf{r}) d\tau + \right. \\ \left. + e^2 \sum_n \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' - \right. \\ \left. - e^2 \sum_n \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right] - \\ - e^2 \int \frac{\tilde{q}^*(\mathbf{r}) \tilde{q}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \\ + e^2 \int \frac{\tilde{q}^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \tilde{q}(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'. \quad (19)$$

Das der Eigenwertgleichung (1) unter der Nebenbedingung der Normierung

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\tau = 1 \quad (20)$$

äquivalente Variationsprinzip $\delta E = 0$ lautet nach (16)

$$\sum_m e^{i\mathfrak{R}_m} \delta H(\mathfrak{R}_m) = 0. \quad (21)$$

Variiert werden \tilde{q} , \tilde{q}^* , q und q^* unter Berücksichtigung der Ortho- normierungsbedingungen (9), (10) und (11), womit auch (20) erfüllt ist. Indem wir teilweise neue Integrations- und Summationsveränderliche einführen und die Hermitizität von H_0 benutzen, erhalten wir schließlich aus (18)

$$\delta H(0) = \int \left\{ \delta \tilde{q}^*(\mathbf{r}) \cdot \left[H_0 \tilde{q}(\mathbf{r}) + e^2 \tilde{q}(\mathbf{r}) \sum_{n \neq 1} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \right. \\ \left. e^2 \sum_{n \neq 1} q(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \tilde{q}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] - \delta q^*(\mathbf{r}) \cdot \\ \times \left[(N-1) H_0 \varphi(\mathbf{r}) + e^2 \varphi(\mathbf{r}) \sum_{n \neq 1} \int \frac{|\tilde{q}(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + \right. \\ \left. + (N-2) e^2 \varphi(\mathbf{r}) \sum_{n \neq 1} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \\ \left. e^2 \sum_{n \neq 1} \tilde{q}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\tilde{q}^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) q(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \\ \left. - (N-2) e^2 \sum_{n \neq 1} q(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{q^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] + \\ \left. + \text{konjug. kompl.} \right\} d\tau \quad (22)$$

und aus (19)

$$\delta H(\mathfrak{R}_m) = \int \left\{ \alpha(\mathfrak{R}_m) \delta \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) + \alpha^*(-\mathfrak{R}_m) \delta \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \beta(\mathfrak{R}_m) \delta \varphi^*(\mathbf{r}) + \beta^*(-\mathfrak{R}_m) \delta \varphi(\mathbf{r}) \right\} d\tau \quad (23)$$

mit

$$\alpha(\mathfrak{R}_m) = - \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \cdot \left[\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) H_0 \varphi(\mathbf{r}) d\tau + \right. \\ \left. + e^2 \sum_n \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}) |\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' - \right. \\ \left. - e^2 \sum_n \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right] - \\ - e^2 \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + \\ \left. + e^2 \varphi(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau', \right\} \quad (24)$$

$$\beta(\mathfrak{R}_m) = - \left[H_0 \varphi(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_m) + e^2 \varphi(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_m) \sum_n \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + \right. \\ \left. + e^2 \varphi(\mathbf{r}) \sum_n \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \\ \left. - e^2 \sum_n \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}' + \mathfrak{R}_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \\ \left. - e^2 \sum_n \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] \times \\ \times \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau - \\ - e^2 \varphi(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_m) \int \frac{\tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}' + \mathfrak{R}_m) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + \\ \left. + e^2 \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) \int \frac{\tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}' + \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}' + \mathfrak{R}_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'; \right\} \quad (25)$$

$m \neq 1$. Die Variation der Nebenbedingungen (9), (10) und (11) liefert in gleicher Weise

$$\left. \begin{aligned} \int \{ \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \delta \varphi^*(\mathbf{r}) + \varphi^*(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_n) \delta \varphi(\mathbf{r}) \} d\tau &= 0, \\ \int \{ \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \delta \varphi^*(\mathbf{r}) + \varphi^*(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_n) \delta \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) \} d\tau &= 0, \\ \int \{ \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_n) \delta \varphi(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \delta \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \} d\tau &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

für $n = 1, \dots, N$, und

$$\int \{ \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) \delta \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) + \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \delta \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) \} d\tau = 0.$$

Gemäß unserer Art des Variierens müssen wir konjugiert komplexe Nebenbedingungen als voneinander verschieden betrachten. Nun multiplizieren wir die Gln. (26) mit Lagrangeschen Parametern $(N-1)\lambda(\mathfrak{R}_n)$,

$\nu(\mathfrak{R}_n)$, $\mu(\mathfrak{R}_n)$ ($n=1, \dots, N$) und \mathcal{E}' und subtrahieren sie von Gl. (21), in die wir (22) und (23) nebst (24) und (25) einsetzen. Dabei definieren wir im Hinblick auf die periodischen Grenzbedingungen $\lambda(\mathfrak{R} + N_i \mathfrak{a}_i) = \lambda(\mathfrak{R})$, $i=1, 2, 3$, und analog für die μ und ν , wobei \mathfrak{R} ein beliebiger Gittervektor ist. Nachdem jetzt alle Nebenbedingungen berücksichtigt sind, dürfen wir in der resultierenden Gleichung die Variationen als willkürlich ansehen, so daß deren Koeffizienten verschwinden müssen. Es ergeben sich so zunächst vier Gleichungen und aus diesen mit Hilfe der Orthonormierungsbedingungen (9) bis (11) die Beziehungen $\lambda(-\mathfrak{R}_n) = \lambda^*(\mathfrak{R}_n)$, $\nu(-\mathfrak{R}_n) = \mu^*(\mathfrak{R}_n)$ und $\mathcal{E}' = \mathcal{E}'^*$. Damit erweisen sich zwei der Gleichungen als konjugiert komplex zu den beiden anderen und brauchen nicht weiter betrachtet zu werden. In einer der beiden verbleibenden Gleichungen tritt N explizit auf; nach Division durch $N-1$ enthält sie außer Gliedern ohne N -Faktor noch solche mit dem Faktor $\frac{N-2}{N-1}$ bzw. $\frac{1}{N-1}$. Während wir $\frac{N-2}{N-1} \approx 1$ setzen können, dürfen wir offenbar die zuletzt genannten Glieder für hinreichend großes N überhaupt vernachlässigen. Für die Summanden mit den Koeffizienten $\mu^*(-\mathfrak{R}_n)$ läßt sich dies mittels der zweiten Gleichung erkennen, welche mit (9) die $\mu(\mathfrak{R}_n)$ liefert und N nicht explizit enthält. Aus diesem Grund wurden die Parameter $\mu(\mathfrak{R}_n)$ oben nicht wie die $\lambda(\mathfrak{R}_n)$, für welche keine derartige Überlegung gilt, mit einem Faktor $N-1$ eingeführt. Nach den genannten Vereinfachungen lautet die erste unserer Gleichungen

$$\mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = \sum_n \lambda(\mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \quad (27)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H} = & H_0 + e^2 \sum_n \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \\ & - e^2 \sum_n \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \dots d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Die Funktion \tilde{q} und der Ausbreitungsvektor \mathfrak{R} treten in (27) nicht auf, so daß wir eine Gleichung für φ allein haben und dieses unabhängig vom jeweiligen Anregungszustand wird, wie es nach unserem Ansatz für ein hinreichend großes Grundgebiet zu erwarten war. Setzen wir

$$\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i \mathfrak{f}_j \mathfrak{R}_n} \psi_{\mathfrak{f}_j}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (29)$$

so wird (28) identisch mit (6), weshalb schon oben dieselbe Bezeichnung gewählt wurde. Aus (5) folgt dann die Gültigkeit von (27) mit

$$\varepsilon_1(\mathfrak{f}_j) = \sum_n e^{-i \mathfrak{f}_j \mathfrak{R}_n} \lambda(\mathfrak{R}_n). \quad (30)$$

Gemäß (29) sind die $\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$ die Wannier-Funktionen des Valenzbands. Die Lagrangeschen Multiplikatoren

$$\lambda(\mathfrak{R}_n) = \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) d\tau \quad (31)$$

in (27) sind die Fourier-Koeffizienten der Valenzbandenergie⁷.

Für die zweite aus dem Variationsverfahren folgende Gleichung ergibt sich mit (28) und (31)

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathfrak{R}} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) - e^2 \sum_n e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_n} \left[\tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' - \right. \\ \left. - \varphi(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] = \mathcal{E} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) + \sum_n \mu(\mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n); \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

dabei wurde der hermitesche Operator

$$\mathcal{H}_{\mathfrak{R}} = \mathcal{H} - \sum_n e^{i\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_n} \lambda(\mathfrak{R}_n) D(\mathfrak{R}_n) \quad (33)$$

eingeführt und $\mathcal{E}' - \lambda(0) = \mathcal{E}$ gesetzt. Mit (7) gilt auch

$$[\mathcal{H}_{\mathfrak{R}}, D(\mathfrak{R}_n)] = 0. \quad (34)$$

Gl. (32), die noch den Parameter \mathfrak{R} enthält, wird im folgenden als Exzitonengleichung bezeichnet.

Durch Einsetzen von (18) und (19) in (16) ergibt sich unter Benützung von (31) und (32) nach kurzer Zwischenrechnung für die Gesamtenergie

$$\left. \begin{aligned} E = \mathcal{E} + N \lambda(0) - \\ - N \frac{e^2}{2} \sum_n \int |\varphi(\mathbf{r})|^2 |\varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n)|^2 - \frac{\varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Die neben \mathcal{E} auf der rechten Seite von (35) stehenden Glieder stellen aber gerade die Grundzustands-Energie E_G des Systems dar, wie man erkennt, indem man gemäß (15) in den Fockschens Energieausdruck als Einelektronenfunktionen die $\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$ einsetzt. Demnach ist die Gesamtenergie für einen angeregten Zustand

$$E = E_G + \mathcal{E}. \quad (36)$$

4. Diskussion der Exzitonengleichung

Während in (27) der auf $\varphi(\mathbf{r})$ wirkende Operator \mathcal{H} selbst φ enthält, ist (32) in dieser Hinsicht einfacher. Der auf der linken Seite dieser Gleichung stehende, auf $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ wirkende lineare hermitesche Operator ist nach Kenntnis der Funktion φ unabhängig von $\tilde{\varphi}$ vorgegeben. Er besteht

⁷ Für den Fall eines Elektrons im periodischen Potential wurde der entsprechende Zusammenhang angegeben von KOSTER, G.F.: Phys. Rev. **89**, 67 (1953) und PARZEN, G.: Phys. Rev. **89**, 237 (1953).

aus zwei wesentlich verschiedenen Teilen. Der eine Teil $\mathcal{H}_{\mathfrak{R}}$ ist nach (34) gitterperiodisch, der restliche Teiloperator jedoch offensichtlich nicht. Daraus geht bereits hervor, daß $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ keine Wannier-Funktion ist; eine solche gehorcht ja wegen ihres Zusammenhangs mit entsprechenden Bloch-Funktionen stets einer Eigenwertgleichung mit gitterperiodischem Operator. Wegen $\psi_{\mathfrak{t}}^{(n)}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_m) = e^{i\mathfrak{t}\mathfrak{R}_m} \psi_{\mathfrak{t}}^{(n)}(\mathbf{r})$ sind die Bloch-Funktionen $\psi_{\mathfrak{t}}^{(n)}(\mathbf{r})$ auch Eigenfunktionen von $\mathcal{H}_{\mathfrak{R}}$; mit (30) gilt

$$\mathcal{H}_{\mathfrak{R}} \psi_{\mathfrak{t}_q}^{(n)}(\mathbf{r}) = [\varepsilon_n(\mathfrak{k}_q) - \varepsilon_1(\mathfrak{k}_q - \mathfrak{R})] \psi_{\mathfrak{t}_q}^{(n)}(\mathbf{r}). \quad (37)$$

$\mathcal{H}_{\mathfrak{R}}$ allein führt also nicht über die Bändertheorie hinaus. Gl. (37) beschreibt einen Zustand, bei dem ein Term $\varepsilon_n(\mathfrak{k}_q)$ eines Bands durch ein Elektron besetzt ist, welches aus dem zum Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_p = \mathfrak{k}_q - \mathfrak{R}$ gehörigen Term $\varepsilon_1(\mathfrak{k}_p)$ des Valenzbands stammt.

Die zu erwartende Erweiterung des Energieschemas durch (32) wird demnach auf dem zweiten, nicht gitterperiodischen Teiloperator beruhen. Von diesem zweiten Teil kann lediglich das eine der Summenglieder mit $n=1$,

$$U(\mathbf{r}) = -e^2 \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (38)$$

als potentielle Energie des angeregten Elektrons im Feld einer Raumladung der Dichte $e|\varphi(\mathbf{r})|^2$, die durch das Fehlen eines nicht angeregten Elektrons am Gitterteilchen 1 hervorgerufen wird, „klassisch“ gedeutet werden. Daneben treten das Austauschglied zwischen dem angeregten und dem fehlenden, nicht angeregten Elektron sowie weitere „nicht-klassische“ Glieder auf. Wegen der Lokalisierung der Raumladung $e|\varphi(\mathbf{r})|^2$ in der Umgebung des Gitterteilchens 1 ist $U(\mathbf{r})$ für hinreichend große Werte von $|\mathbf{r}|$ coulombartig, hat jedoch für $\mathbf{r}=0$ keine Singularität, sondern einen endlichen negativen Funktionswert. Infolge dieses störstellenartigen Potentialtopfs wie auch der übrigen nichtperiodischen Ausdrücke, die gleichfalls den Koordinatenursprung auszeichnen, wird (32) lokalisierte Lösungen $\hat{q}(\mathbf{r})$ besitzen, deren zugehörige Energiewerte \mathcal{E} bei festem \mathfrak{R} diskret sind. Da aber der Gesamt-Ausbreitungsvektor \mathfrak{R} als Parameter in \mathcal{E} eingeht, liegen (entsprechend der Tatsache, daß in einem idealen Kristall keine lokalisierten Elektronenzustände möglich sind⁸) insgesamt keine diskreten Terme wie bei einer Störstelle vor; vielmehr wird bei Variation von \mathfrak{R} , das ja N verschiedene Werte annehmen kann, aus jedem der genannten Energiewerte ein Band, d.h. eine Gesamtheit von N mehr oder weniger dicht beisammen liegenden Termen entstehen. Diese Exzitonenzustände sind im Termschema der Bändertheorie nicht enthalten, sondern werden erst durch den erweiterten Ansatz (14) geliefert.

⁸ HAKEN, H.: Z. Naturforsch. 10a, 253 (1955).

Gl. (32) wird neben lokalisierten auch nichtlokalisierte Lösungen haben. Da die Störung der Periodizität durch den zweiten Teil des Operators in (32) nur in einem begrenzten Raumbereich merklich ist, darf dieser Teil im Fall einer nichtlokalisierten Funktion $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$, die sich über das ganze Grundgebiet erstreckt, offenbar vernachlässigt werden⁹. Mit (27) folgt dann $\mu(\mathfrak{R}_n) = 0$, so daß einfach (37) resultiert. Die nichtlokalisierten Lösungen von (32) ergeben demnach die Zustände der Bändertheorie. Die Gesamteigenfunktion (14) läßt sich dabei in die übliche Determinante aus Bloch-Funktionen überführen.

Da Gl. (32) sehr kompliziert ist, werden selbst Näherungslösungen nur unter erheblichen Vereinfachungen zu gewinnen sein. Deshalb vernachlässigen wir zunächst in der Summe auf der linken Seite von (32) alle Glieder außer $U(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r})$. Nachdem die Wannier-Funktionen des Valenzbands im allgemeinen gut lokalisierte Funktionen mit nicht sehr großer gegenseitiger Überlappung sein werden, ist dies für die Summanden mit $n \neq 1$ als grobe Näherung wohl gerechtfertigt. Zur Vernachlässigung des zweiten Glieds mit $n = 1$ läßt sich anführen, daß dieser Ausdruck mit wachsendem $|\mathbf{r}|$ rasch abnimmt, so daß sein Einfluß zumindest im Fall einer räumlich weit ausgedehnten Eigenfunktion $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ (d.h. in der gebräuchlichen Ausdrucksweise „für große Exzitonradien“) nicht allzu groß sein dürfte. Damit lautet (32)

$$[\mathcal{H}_{\mathfrak{R}} + U(\mathbf{r})] \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) + \sum_n \mu(\mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n). \quad (39)$$

Für diese Gleichung, auf deren linker Seite ein periodischer Operator und ein nichtperiodisches Zusatzpotential auftreten, läßt sich die Methode der effektiven Masse¹⁰ anwenden. Unter Voraussetzung der Entwicklungen

$$\varepsilon_1(\mathfrak{k}) = \varepsilon_1(0) - \frac{\hbar^2}{2m_1} \mathfrak{k}^2 + \dots, \quad \varepsilon_2(\mathfrak{k}) = \varepsilon_2(0) + \frac{\hbar^2}{2m_2} \mathfrak{k}^2 + \dots \quad (40)$$

mit den effektiven Massen $m_1 > 0$, $m_2 > 0$ ergibt sich dabei⁶ an Stelle von (39)

$$\left[\varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m_1} (\mathfrak{R}^2 + 2i \mathfrak{R} \text{ grad}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \bar{\varphi}(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \bar{\varphi}(\mathbf{r}), \quad (41)$$

wo $\varepsilon_0 = \varepsilon_2(0) - \varepsilon_1(0)$ die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband und $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ist. Mittels der Substitution $\bar{\varphi}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i \frac{\mu}{m_1} \mathfrak{R} \mathbf{r}}$ und der für hinreichend großes $|\mathbf{r}|$ gültigen Beziehung $U(\mathbf{r}) = -e^2/|\mathbf{r}|$

⁹ Es ist dies derselbe Schluß, welcher im Fall einer Störstelle im periodischen Potential ergibt, daß die Energiebänder durch die Anwesenheit der Störung praktisch nicht verändert werden; vgl. z. B. ENGELMANN, F.: Z. Physik **145**, 430 (1956).

¹⁰ Vgl. PEKAR, S. I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle. Berlin 1954.

geht (41) über in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{|r|} \right] u(r) = \eta u(r), \quad (42)$$

und es gilt

$$\mathcal{E} = \varepsilon_0 + \eta = \frac{\hbar^2}{2M} \mathfrak{K}^2; \quad (43)$$

$M = m_1 + m_2$. (42) ist nichts anderes als die Gleichung des wasserstoffähnlichen Exzitons, die aus der üblichen Zweiteilchengleichung mit Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch durch Abseparieren der Schwerpunktsbewegung entsteht. Diese Näherung ist also in der allgemeineren Gl. (32) enthalten. Wegen der Vernachlässigungen, die von (32) schließlich zu dem einfachen Coulomb-Potential in (42) führten, gilt (42) nur für große Werte des Abstands $|r|$ zwischen Elektron und Loch, d. h. für „große Exzitonenradien“. Bei geringerem Abstand sind zunächst Glieder von der Ordnung $1/|r|^3$ zu berücksichtigen, in denen auch die Kristallstruktur zum Ausdruck kommt. Den Verhältnissen bei kleinen Werten von $|r|$ (in der Größenordnung der Gitterkonstanten) wird (42) natürlich überhaupt nicht gerecht, wie der Vergleich mit (32) zeigt. Insgesamt stellt daher die Konzeption des wasserstoffähnlichen Exzitons offensichtlich nur ein recht grobes Modell dar, von dem zu erwarten ist, daß es wohl unter bestimmten Umständen, aber sicher nicht im allgemeinen in der Natur realisiert ist, und bei dem leicht die Gefahr einer Überbeanspruchung gegeben sein dürfte.

Man kann versuchen, die aus (39) mittels der Methode der effektiven Masse, d. h. mittels Gl. (41) erhaltenen Energieeigenwerte zu verbessern, indem man die beim Übergang von (32) zu (39) vernachlässigten Glieder als kleine Störung betrachtet. Bezeichnen wir einen (nicht entarteten) Eigenwert von (39) jetzt mit \mathcal{E}_0 und die zugehörige Eigenfunktion mit $\tilde{\varphi}_0(r)$, so ergibt sich nach dem gewöhnlichen Vorgehen der Störungstheorie als Energiekorrektur erster Näherung

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= e^2 \sum_n e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{R}_n} \left[\int \frac{\tilde{\varphi}_0^*(r) \varphi(r) \varphi^*(r' - \mathfrak{R}_n) \tilde{\varphi}_0(r' - \mathfrak{R}_n)}{|r - r'|} d\tau d\tau' - \right. \\ &= \left. \int \frac{\tilde{\varphi}_0^*(r) \tilde{\varphi}_0(r - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(r' - \mathfrak{R}_n) \varphi(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' \right] - \int \tilde{\varphi}_0^*(r) U(r) \tilde{\varphi}_0(r) d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Durch Einsetzen des von der Methode der effektiven Masse gelieferten Resultats für die Eigenfunktion

$$\tilde{\varphi}_0(r) = \sqrt{\Omega} \sum_n \bar{\varphi}(\mathfrak{R}_n) \varphi'(r - \mathfrak{R}_n), \quad (45)$$

wo $\bar{\varphi}(r)$ die zu \mathcal{E}_0 gehörige normierte Eigenfunktion von (41), $\varphi'(r - \mathfrak{R}_n)$ die Wannier-Funktionen des Leitungsbands und Ω das Volumen der

Elementarzelle sind, folgt aus (44)

$$\mathcal{E}_1 = \Omega e^2 \sum_{k,l} \bar{\varphi}^*(\mathfrak{R}_k) \bar{\varphi}(\mathfrak{R}_l) \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left\{ \varphi'^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k) \varphi'(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_l) |\varphi(\mathbf{r}')|^2 + \right. \\ \left. + \sum_n e^{i\mathfrak{R}_n} [\varphi'^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k) \varphi(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi'(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_l - \mathfrak{R}_n) - \right. \\ \left. - \varphi'^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k) \varphi'(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_l - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathbf{r}')] \right\} d\tau d\tau'. \quad (46)$$

Dieser Ausdruck enthält außer den durch (41) bestimmten Koeffizienten $\bar{\varphi}(\mathfrak{R}_n)$ lediglich Integrale mit Wannier-Funktionen des Valenz- und Leitungsbands und ist daher grundsätzlich berechenbar, wenn die Bandzustände bekannt sind. Es bleibt zu überlegen, ob er in einem konkreten Fall zum besseren Verständnis einer Beobachtung beitragen kann.

Die Energiekorrektur \mathcal{E}_1 hat wegen ihrer \mathfrak{R} -Abhängigkeit auch eine Abweichung der effektiven Exzitonenmasse von dem Wert $M = m_1 + m_2$ zur Folge. Nun besteht \mathcal{E}_1 nach (44) aus zwei Arten von Gliedern. Für das Vorhandensein eines Teils der Summanden ist die Überlappung der an verschiedenen Gitterteilchen lokalisierten Einelektronfunktionen wesentlich, während der Rest auch bei sich nicht überlappenden Funktionen im allgemeinen ungleich Null wäre. Die erstgenannten Glieder stellen offenbar eine Erweiterung des gewöhnlichen Wannierschen Exzitonen-Wanderungsmechanismus dar, der sich aus der Zweiteilchen-näherung ergibt und gleichfalls auf der Überlappung benachbarter lokalisierter Einelektronfunktionen beruht. Dagegen sind die übrigen Integrale in (44) gerade von der Art der Matrixelemente, welche bei der Exzitonenwanderung nach HELLER und MARCUS auftreten, wo die Aufspaltung der Exzitonenterme zu Bändern durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gitteratomen bewirkt wird und die Überlappung der Einelektronfunktionen nicht wesentlich ist. In (32) sind also, wie auch direkt aus dieser Gleichung zu erkennen ist, die beiden Formen der Exzitonenwanderung nach WANNIER bzw. HELLER und MARCUS gleichzeitig erfaßt. Die mit Hilfe von (46) näherungsweise berechenbare effektive Exzitonenmasse ist auf beide Mechanismen zurückzuführen.

5. Schlußbemerkungen

Während üblicherweise in der Theorie des Exzitons die Gesamteigenfunktion als Summe von Determinanten aus Wannier- oder Bloch-Funktionen des Valenz- und Leitungsbands mit unbekannten Entwicklungskoeffizienten angesetzt wird, sind letztere im Ansatz (14) gewissermaßen zusammengefaßt zu der unbekannten Einelektronfunktion $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$. Dies hat den Vorteil, daß der Ausdruck für die Gesamteigenfunktion formal vereinfacht wird und an die Stelle eines linearen homogenen Gleichungssystems für die Entwicklungskoeffizienten die leichter zu

überblickende lineare Eigenwertgleichung (32) für $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ tritt. Sie gilt bei beliebigen Exzitonenradien und wird daher im Prinzip Spektren liefern, die über die Näherung des wasserstoffähnlichen Exzitons hinausgehen. Eventuell ist an eine numerische Auswertung für bestimmte Fälle zu denken.

Herrn Professor Dr. A. HAUG bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und stetes Interesse an ihrem Fortgang zu großem Dank verpflichtet.

6. Anhang

A. Die Anwendung des Verschiebungsoperators $D(\mathfrak{R}_n)$ auf die Funktion $\Phi = \Phi(\mathfrak{R}_1)$ ergibt wegen der periodischen Grenzbedingungen für $\varphi(\mathbf{r})$ und $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ eine bestimmte Permutation der Zeilenindizes der Determinante, so daß jedenfalls bis auf ein Vorzeichen (13) gilt. Nun läßt sich z. B. im Fall von $D(\mathfrak{a}_1)$ diese Permutation offenbar als Produkt von $N_2 N_3$ (ziffernfremden) N_1 -ziffrigen Zyklen schreiben, da ja $D(\mathfrak{a}_1)$ eine Translation parallel zu den \mathfrak{a}_1 -Kanten des Grundgebiets bedeutet. Ein Zyklus von gerader Ziffernzahl stellt aber stets eine ungerade Permutation dar, ein solcher von ungerader Ziffernzahl eine gerade Permutation¹¹. Daher ist die gesamte Permutation genau dann gerade, wenn $(N_1 - 1) N_2 N_3$ gerade ist. Da für $D(\mathfrak{a}_2)$ und $D(\mathfrak{a}_3)$ das Entsprechende gilt und $D(\mathfrak{R}_n)$ ein Produkt der $D(\mathfrak{a}_i)$ ist, so ist die in $D(\mathfrak{R}_n)$ vorliegende Permutation der Zeilenindizes (und damit die Anzahl von Zeilenvertauschungen, welche wieder zu deren natürlicher Reihenfolge führt) genau dann für jedes \mathfrak{R}_n gerade, wenn die drei Zahlen $(N_1 - 1) N_2 N_3$, $N_1 (N_2 - 1) N_3$, $N_1 N_2 (N_3 - 1)$ gerade sind. Unter diesen Bedingungen gilt Gl. (13); sie sind äquivalent mit der Forderung, daß im Grundzustand der Gesamt-Ausbreitungsvektor $\mathfrak{R} = 0$ sein soll. Denn wegen (15) sind sie auch gleichbedeutend mit $D(\mathfrak{R}_n) \psi^G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi^G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ für jedes \mathfrak{R}_n , was gemäß (4) wiederum $\mathfrak{R} = 0$ (bis auf reziproke Gittervektoren) bedeutet. In der vorliegenden Arbeit sei das Grundgebiet so gewählt, daß letzteres gilt.

B. Zur Berechnung der Matrixelemente $H(\mathfrak{R}_m)$ gehen wir aus von der Determinante

$$\begin{vmatrix} \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_1) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_N) & \dots & \varphi(\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.1})$$

und bezeichnen die Unterdeterminante, die daraus durch Weglassen der i -ten Zeile und k -ten Spalte entsteht, mit C_{ik} . Dann ist für $t \neq k$

$$C_{ik} = \sum_{s \neq i} A_{ikst} \varphi(\mathbf{r}_t - \mathfrak{R}_s), \quad (\text{A.2})$$

wenn A_{ikst} den zum Element $\varphi(\mathbf{r}_t - \mathfrak{R}_s)$ gehörigen Minor von C_{ik} bedeutet. Mit der Bezeichnung

$$D_{pqst} = \begin{vmatrix} \varphi(\mathbf{r}_s - \mathfrak{R}_p) & \varphi(\mathbf{r}_t - \mathfrak{R}_p) \\ \varphi(\mathbf{r}_s - \mathfrak{R}_q) & \varphi(\mathbf{r}_t - \mathfrak{R}_q) \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

gilt ferner für $s, t \neq k$ und $s \neq i$

$$C_{ik} = \sum_{\substack{p, q \neq i \\ p \neq q}} A_{ikpqst} D_{pqst}; \quad (\text{A.4})$$

dabei ist A_{ikpqst} der zu D_{pqst} gehörige Minor von C_{ik} . Aus (9) folgen für die C_{ik} und die den Minoren A_{ikst} bzw. A_{ikpqst} entsprechenden Unterdeterminanten C_{ikst}

¹¹ Vgl. z. B. SPEISER, A.: Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, 4. Aufl. Basel und Stuttgart 1956.

bzw. C_{ikpqst} die Beziehungen

$$\int C_{ik}^* C_{jk} d\tau = (N-1)! \delta_{ij}, \quad (\text{A.5})$$

$$\int C_{ikr}^* C_{jks} d\tau = \begin{cases} (N-2)! & \text{für } (i, r) = (j, s) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

und

$$\int C_{ikpqst}^* C_{jkuvst} d\tau = \begin{cases} (N-3)! & \text{für } (i, p, q) = (j, u, v) \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

wobei zwei Klammern (α, β) bzw. (α, β, γ) gleich sein sollen, wenn sie die gleichen Zahlen in beliebiger Reihenfolge enthalten.

Nach (13) und (8) gilt

$$D(\mathfrak{R}_n) \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_k (-1)^{n+k} C_{nk} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_k - \mathfrak{R}_n). \quad (\text{A.8})$$

Im folgenden sei $m \neq 1$. Mit (A.8), (A.5) und (10) ist

$$\left. \begin{aligned} & \int \Phi^* H_i D(\mathfrak{R}_m) \Phi d\tau \\ &= \frac{1}{N!} \left[\sum_k (-1)^{1+k+m+i} \int C_{1k}^* \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}_k - \mathfrak{R}_1) C_{mi} H_i \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_i - \mathfrak{R}_m) d\tau + \right. \\ & \quad \left. + \sum_k \sum_{l \neq i} (-1)^{1+k+m+l} \int C_{1k}^* \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}_k - \mathfrak{R}_1) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l - \mathfrak{R}_m) H_i C_{ml} d\tau \right] \\ &= \frac{1}{N!} (-1)^{1+m} \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau \cdot \sum_{l \neq i} \int C_{1l}^* H_i C_{ml} d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.9})$$

Nun gilt für $l \neq i$ wegen (A.2), (A.6) sowie

$$\left. \begin{aligned} A_{1kst} &= \pm (-1)^{s+t} C_{1kst} & \text{für } t \geq k, \\ A_{ik1t} &= \pm (-1)^t C_{ik1t} & \text{für } t \geq k \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.10})$$

die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} \int C_{1l}^* H_i C_{ml} d\tau &= \sum_{r \neq 1} \sum_{s \neq m} \int A_{1lr}^* \varphi^*(\mathbf{r}_i - \mathfrak{R}_r) A_{mls} H_i \varphi(\mathbf{r}_i - \mathfrak{R}_s) d\tau \\ &= (-1)^m (N-2)! \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) H_0 \varphi(\mathbf{r}) d\tau \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.11})$$

und daher gemäß (A.9)

$$\left. \begin{aligned} & \int \Phi^* H_i D(\mathfrak{R}_m) \Phi d\tau \\ &= -\frac{1}{N} \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) H_0 \varphi(\mathbf{r}) d\tau \cdot \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.12})$$

Weiterhin ist mit (A.8)

$$\int \frac{1}{r_{ij}} \Phi^* D(\mathfrak{R}_m) \Phi d\tau = \frac{1}{N!} \sum_{k,l} (-1)^{1+k+m+l} I_{mijkl} \quad (\text{A.13})$$

mit

$$I_{mijkl} = \int \frac{1}{r_{ij}} C_{1k}^* \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}_k - \mathfrak{R}_1) C_{mi} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l - \mathfrak{R}_m) d\tau, \quad i \neq j. \quad (\text{A.14})$$

Falls die Zahlen k, l von i und j verschieden sind, gilt nach (A.4)

$$\left. \begin{aligned} I_{mijkl} &= \sum_{p,q \neq 1} \sum_{u,v \neq m} \int \frac{1}{r_{ij}} A_{1kpqij}^* D_{pqij}^* \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}_k - \mathfrak{R}_1) \times \\ & \quad \times A_{mluvij} D_{uvij} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_l - \mathfrak{R}_m) d\tau; \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.15})$$

wegen (10) folgt daraus für $k \neq l$

$$I_{mijk} = 0, \quad (\text{A.16})$$

während sich mit (A.7) ergibt

$$\left. \begin{aligned} I_{mijk} = \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau \cdot \int \frac{1}{r_{ij}} \left[\sum_{1 < v < m} A_{1kvij}^* A_{mk1vij} \times \right. \\ \left. \times D_{vmij}^* D_{1vij} + \sum_{v > m} A_{1kmvij}^* A_{mk1vij} D_{mvi}^* D_{1vij} \right] d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.17})$$

Hierin sind jetzt die Vorzeichen der Minoren A_{ikpqst} zu berücksichtigen. Der durch Streichung von Spalten verursachte Faktor $(-1)^n$ ist überall der gleiche. Daher ist

$$\left. \begin{aligned} A_{1kpqst} &= (-1)^{p+q+n} C_{1kpqst} \\ \text{und für dieselben Zahlen } k, s, t \\ A_{ik1qst} &= \pm (-1)^{q+n} C_{ik1qst} \quad \text{für } q \geq i, \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.18})$$

so daß mit (A.7) und (A.3) aus (A.17) folgt

$$\left. \begin{aligned} I_{mijk} &= 2(N-3)! (-1)^m \int \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \hat{q}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) d\tau \times \\ &\times \sum_n \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}) \left| \varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \right|^2 - q^* (\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) q(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}') \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.19})$$

Ist $l \neq i$ und $l \neq j$, so ergibt sich aus (A.14) und (10)

$$I_{mijl} = I_{mijl} = 0. \quad (\text{A.20})$$

Weiter folgt mit (A.2), (A.6) und (A.10)

$$\left. \begin{aligned} I_{mijii} &= \sum_{r \neq 1} \sum_{s \neq m} \int \frac{1}{r_{ij}} A_{1irj}^* \varphi^*(\mathbf{r}_j - \mathfrak{R}_r) \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}_i - \mathfrak{R}_1) \times \\ &\times A_{misj} \varphi(\mathbf{r}_j - \mathfrak{R}_s) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_i - \mathfrak{R}_m) d\tau \\ &- (N-2)! (-1)^m \int \frac{\tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.21})$$

In gleicher Weise ist

$$\left. \begin{aligned} I_{mijij} &= (N-2)! (-1)^{1+m+i+j} \times \\ &\times \int \frac{\tilde{\varphi}^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m) \tilde{\varphi}(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.22})$$

Wegen

$$I_{mijk} = I_{mijkl} \quad (\text{A.23})$$

sind damit alle auf der rechten Seite von (A.13) auftretenden Summanden berechnet. Aus (17), (1), (A.12), (A.13), (A.16) und (A.19) mit (A.23) folgt für $H(\mathfrak{R}_m)$ unmittelbar der Ausdruck (19).

Bisher war $m \neq 1$. Das Matrixelement $H(0) = \int \Phi^* H \Phi d\tau$ entsteht aus dem Fockschen Energieausdruck, wenn wir als Einelektronfunktionen $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ und $\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$, $n = 2, \dots, N$, einsetzen. Durch teilweise Einführung neuer Integrations- und Summationsveränderlicher ergibt sich direkt (18).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Gruppentheoretische Behandlung der Aufspaltung von Kristalltermen vermöge der Wechselwirkung äquivalenter Gitterteilchen *

Von

K. SCHULZ

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 11. April 1961)

First an analysis of the Hamiltonians related to BETHE's crystal levels and to the energy levels of the whole crystal is given. Then the splitting of BETHE's levels by the interaction between the electrons of equivalent lattice particles is described in the group ring (factor group splitting, DAVYDOV splitting). By this WINSTON's rule derived for this splitting is deduced from a new group theoretical point of view. Finally BETHE's levels degenerated according to time reversal symmetry are considered and spin is regarded.

1. Einleitung

In der *Betheschen Theorie* der Kristallterme^{1, 2} werden die Elektronenzustände der einzelnen Gitterteilchen (Ionen) aus denjenigen der freien Gitterteilchen abgeleitet, indem die Störung durch die anderen Gitterteilchen als *Kristallfeld* am Ort des betrachteten Gitterteilchens berücksichtigt wird. Ihre Zustände transformieren sich nach Darstellungen der *Lagegruppe*, d. i. die Symmetriegruppe des Kristallfeldes am Ort eines Gitterteilchens. Die gestörten Energietermine werden *Bethe-Terme* genannt. Diese Betrachtungsweise ist geeignet für Kristalle von Salzen der Übergangselemente (z. B. Seltene Erden). Ihre Gitterteilchen haben Elektronen in nichtabgeschlossenen inneren Schalen, deren Zustände im Kristall durch die Umgebung kaum gestört werden. Der Austausch solcher Elektronen zwischen verschiedenen Gitterteilchen ist gering und wird in der Betheschen Theorie auch gar nicht berücksichtigt. In der Folge ist nurmehr von diesen Elektronen die Rede; sie werden als „optisch wirksam“ bezeichnet, da sie charakteristische Züge im Absorptionsspektrum, nämlich verhältnismäßig scharfe Linien, verursachen**.

Diese Theorie vermag die Linienspektren vieler der genannten Kristalle zu erklären². Erst bei größerer Auflösung zeigen die Linien bei

* Diss. T.H. München 1961 (Auszug).

** Der Begriff „optisch“ soll hier keine Aussage über die Größe der absorbierten Frequenz bedeuten.

¹ BETHE, H.: Ann. Phys. (5) **3**, 133 (1929). — HELLWEGE, K.H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 127, 136, 143, 150, 357 (1949).

² FICK, E., u. G. JOOS: Handbuch der Physik (FLÜGGE), Bd. 28, S. 205, Kristallspektren. 1957.

einigen Substanzen eine Satellitenstruktur, auch *Kristallhyperfeinstruktur*^{2,3} genannt, die sich wohl nur durch eine Erweiterung der Theorie deuten läßt, indem man der Tatsache Rechnung trägt, daß die eigentlichen Kristallterme Darstellungen der Kristallsymmetriegruppe, der *Raumgruppe*, zugeordnet sein müssen. Dann sind die (optisch wirksamen) Elektronen aller äquivalenten, d.h. durch Transformationen der Raumgruppe ineinander überführbaren Gitterteilchen gleichberechtigt zu behandeln. Der Übergang von der Lagegruppe zur Raumgruppe, der in den Zustandsfunktionen einen „*Anregungsaustausch*“ bedeutet, liegt der *Davydovschen Theorie* der Molekülkristallterme⁴ zugrunde und führt zur sog. Davydov-Aufspaltung der Bethe-Terme infolge der Wechselwirkung zwischen den Elektronen der verschiedenen äquivalenten Gitterteilchen. H. WINSTON⁵ hat diese Aufspaltung bei den Molekülkristallen gruppentheoretisch erfaßt und dabei auch auf die Möglichkeit der Anwendung der Theorie auf Kristalle von Salzen der Seltenen Erden hingewiesen. Da seine Untersuchungen einen totalsymmetrischen Grundzustand der Gitterteilchen voraussetzen, gelang ihm nur bei EuF_3 eine Deutung des Absorptionsspektrums.

In vorliegender Arbeit soll zunächst in einigen grundsätzlichen Betrachtungen über das dem Gesamtkristall zugrunde liegende Eigenwertproblem die Stellung der Betheschen Theorie darin untersucht werden. Des weiteren wird gezeigt, wie sich das Problem des Übergangs von den Betheschen Elektronenzuständen eines Gitterteilchens zu denjenigen des Gesamtkristalls im Gruppenring formulieren läßt, der als natürlicher Darstellungsraum einer Gruppe dafür am geeignetsten ist. Die von H. WINSTON abgeleitete Regel für die bei der Davydov-Aufspaltung entstehenden Terme wird dabei zwanglos gewonnen. Ferner wird der Einfluß der durch die Symmetrie gegen Zeitumkehr bedingten Entartung von Bethe-Termen untersucht und der Spin berücksichtigt. Der bei Praseodymsalzen vorkommende Fall des nichttotalsymmetrischen Bethe-Grundzustands wird in einer folgenden Arbeit behandelt⁶.

2. Das zugrundeliegende Eigenwertproblem

Der alle (optisch wirksamen) Elektronen des Kristalls beschreibende Hamilton-Operator hat die Gestalt*:

$$\mathcal{H} = \sum_{n,l,v} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{nlv} + \sum_{m,k} \mathcal{V}(x_{mk}, x_{nlv}) + \frac{1}{2} \sum_{m,k,\mu} \mathcal{V}(x_{mk\mu}, x_{nlv}) \right]. \quad (1)$$

* Von Gitterschwingungen wird abgesehen.

³ HELLWEGE, A.M., u. K.H.: Z. Physik **135**, 615 (1953). — HELLWEGE, K.H., G. HESS u. H.G. KAHLE: Z. Physik **159**, 333 (1960).

⁴ DAVYDOV, A.S.: J. Exp. Theor. Phys. USSR, **18**, 240 (1948).

⁵ WINSTON, H.: J. Chem. Phys. **19**, 156 (1951). — FOX, D., and O. SCHNEPP: J. Chem. Phys. **23**, 767 (1955). — McCLURE, D.S.: Solid State Physics **8**, 1 (1959).

⁶ SCHULZ, K.: Z. Physik (im Erscheinen).

In seinen Wechselwirkungsgliedern steht $x_{nl\nu}$ für alle Koordinaten (Ort und Spin) des ν -ten, beim l -ten Gitterteilchen* der n -ten Elementarzelle befindlichen Elektrons. X_{mk} symbolisiert die Koordinaten des k -ten Restgitterteilchens** der m -ten Zelle. Die Symmetrie von \mathcal{H} ist die durch das mittlere Glied bedingte Raumgruppensymmetrie. Daneben ist \mathcal{H} auch noch invariant gegen Vertauschungen der Elektronen.

Bei der Aufstellung der Eigenfunktionen von \mathcal{H} erlaubt die Tatsache der geringen Störung der Elektronen durch die Nachbarn von den (orthonormierten und bezüglich Elektronenvertauschungen antimetrischen) Funktionen φ_{nl}^0 (einfacher Grundzustand) bzw. φ_{nl} (angeregter Zustand) der z Elektronen der einzelnen Gitterteilchen auszugehen, die sich aus einem Orts- und einem Spinanteil zusammensetzen mögen:

$$\varphi_{nl} = \omega(\mathfrak{R}_{nl} - r_{nl1}, \dots, \mathfrak{R}_{nl} - r_{nlz}) \cdot \chi(\hat{s}_1, \dots, \hat{s}_z). \quad (2)$$

Durch welches Eigenwertproblem diese bestimmt sind, wird in (13) angegeben. Für die Zustandsfunktionen aller Kristallelektronen bietet sich nun ein Produktansatz dieser Funktionen an. Der Kristallgrundzustand bzw. ein angeregter Zustand, bei dem sich alle Gitterteilchen bis auf eines im Grundzustand befinden, lautet:

$$\Phi^0 = \prod_{n,l} \varphi_{nl}^0 \quad \text{bzw.} \quad \Phi_{nl} = \varphi_{nl} \prod_{n',l'}' \varphi_{n'l'}^0. \quad (3)$$

(Der Strich am Produktzeichen schließt im Produkt das vorausgezogene Indexpaar nl aus.) Diese Funktionen sind noch der Symmetrie von \mathcal{H} anzupassen. Die zu der durch den Vektor \mathfrak{R} charakterisierten irreduziblen Darstellung der Raumgruppe⁷ gehörende, bezüglich Elektronenvertauschungen antimetrische, normierte Eigenfunktion nullter Näherung von \mathcal{H} , die einen angeregten Zustand beschreibt, lautet^{4,5}:

$$\psi_{\mathfrak{R}z} = \frac{1}{N} \sum_{n,l} a_l^z e^{i\mathfrak{R}n} \sqrt{\frac{(z!)^G}{(zG)!}} \sum_{\zeta} (-1)^{\zeta} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod_{n',l'}' \varphi_{n'l'}^0. \quad (4)$$

ζ bezeichnet eine der $(zG)!/(z!)^G$ Permutationen, die die Zuordnung der Elektronen zu den G Gitterteilchen ändern (also keine Vertauschungen innerhalb eines Gitterteilchens darstellen), \mathcal{P}_{ζ} den dazugehörigen Operator [vgl. (16)]. Nur solche Permutationen sind hier zu betrachten, da die Funktionen zu den einzelnen Gitterteilchen bereits antimetrisch sein sollen⁸. Die Koeffizienten a_l^z sind gruppentheoretisch insoweit bestimmt, als sie angeben, nach welcher Darstellung der Gruppe des \mathfrak{R} -Vektors sich (4) transformiert⁷. N ist die Anzahl der Elementarzellen.

* Kleinste Kristalleinheit.

** Gitterteilchen ohne (optisch wirksame) Elektronen.

⁷ BOUCKAERT, L. P., R. SMOLUCHOWSKI and E. WIGNER: Phys. Rev. **50**, 58 (1936). — KOSTER, G. F.: Solid State Physics **5**, 173 (1957).

⁸ MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **210**, 245 (1951).

Ist der angeregte Zustand φ_{nl} entartet, so ist in (4) auch noch über die verschiedenen entarteten Funktionen zu summieren.

Mit (4) ergibt sich für die Eigenwerte von \mathcal{H} in der behandelten Näherung:

$$E_{\mathfrak{N}\kappa} = \left(\psi_{\mathfrak{N}\kappa}, \mathcal{H} \psi_{\mathfrak{N}\kappa} \right) = \frac{(z!)^G}{N(zG)!} \sum_{\xi} (-1)^{\xi} \sum_{n, l, m, k} a_k^{\kappa*} a_l^{\kappa} e^{i\mathfrak{R}(n-m)} \times \left. \begin{aligned} & \times \left(P_{\xi} \varphi_{mk} \prod' \varphi_{m'k'}^0, \mathcal{H} \sum_{\zeta} (-1)^{\zeta} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod' \varphi_{n'l'}^0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

In den skalaren Produkten läßt sich die unitäre Transformation \mathcal{P}_{ξ}^{-1} durchführen, bei der der zweite Vektor bis auf einen Faktor $(-1)^{\xi}$ unverändert bleibt, der sich gegen den gleichen Faktor in (5) weghebt. Die $(zG)!/(z!)^G$ Summenglieder sind also alle gleich und es ergibt sich:

$$E_{\mathfrak{N}\kappa} = \frac{1}{N} \sum_{n, l, m, k} a_k^{\kappa*} a_l^{\kappa} e^{i\mathfrak{R}(n-m)} \sum_{\zeta} (-1)^{\zeta} \times \left. \begin{aligned} & \times \left(\varphi_{mk} \prod' \varphi_{m'k'}^0, \mathcal{H} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod' \varphi_{n'l'}^0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

In gleicher Weise läßt sich die Summation über m ausführen:

$$E_{\mathfrak{N}\kappa} = \sum_{n, l, k} a_k^{\kappa*} a_l^{\kappa} e^{i\mathfrak{R}(n-m)} \sum_{\zeta} (-1)^{\zeta} \left(\varphi_{mk} \prod' \varphi_{m'k'}^0, \mathcal{H} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod' \varphi_{n'l'}^0 \right). \quad (7)$$

Beim Einsetzen von (1) gibt das skalare Produkt in (7), wenn man die beliebige Permutation ζ von der identischen 1 trennt und die Ortho-normierung der Funktionen φ^0 und φ berücksichtigt:

$$\left. \begin{aligned} & \delta_{\zeta 1} \left\{ \delta_{kl} \delta_{nl} \left[(\varphi_{nl}, \mathcal{H} \varphi_{nl}) + \sum' (\varphi_{n'l'}^0, \mathcal{H}'_{n'l'} \varphi_{n'l'}^0) \right] \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (\varphi_{mk} \varphi_{nl}^0, \sum_{\mu, \nu} \mathcal{V}(x_{mk\mu}, x_{nl\nu}) \varphi_{nl} \varphi_{mk}^0) \right\} + \\ & \quad \left. + (1 - \delta_{\zeta 1}) (\varphi_{mk} \prod' \varphi_{m'k'}^0, \mathcal{H} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod' \varphi_{n'l'}^0) \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

Dabei wurden als Abkürzungen eingeführt:

$$\mathcal{H}_{nl}^0 = \sum_{\nu} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} A_{nl\nu} + \sum_{m, k} \mathcal{V}(x_{mk}, x_{nl\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\nu'} \mathcal{V}(x_{nl\nu}, x_{nl\nu'}) + \right. \left. + \frac{1}{2} \left(\prod' \varphi_{n'l'}^0, \sum_{n', l', \nu'} \mathcal{V}(x_{nl\nu}, x_{n'l'\nu'}) \prod' \varphi_{n'l'}^0 \right) \right]; \quad (9)$$

$$\mathcal{H}'_{n'l'} = \sum_{\nu} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} A_{n'l'\nu} + \sum_{m, k} \mathcal{V}(x_{mk}, x_{n'l'\nu}) + \right. \left. + \frac{1}{2} \sum_{\nu'} \mathcal{V}(x_{n'l'\nu}, x_{n'l'\nu'}) + \right. \left. + \frac{1}{2} \left(\varphi_{nl} \prod'' \varphi_{n''l''}^0, \left[\sum_{\nu'} \mathcal{V}(x_{n'l'\nu}, x_{n'l'\nu'}) + \right. \right. \right. \left. \left. + \sum_{n'', l'', \nu'} \mathcal{V}(x_{n'l'\nu}, x_{n''l''\nu'}) \right] \varphi_{nl} \prod'' \varphi_{n''l''}^0 \right) \right]. \quad (10)$$

Der „reduzierte Hamilton-Operator“ (9) beschreibt die Elektronen des nl -ten Gitterteilchens. Er zerfällt in

$$\mathcal{H}_{nl}^0 = \sum_{\nu} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{nl\nu} + \mathcal{V}(X_{nl}, x_{nl\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\nu'} \mathcal{V}(x_{nl\nu}, x_{nl\nu'}) \right], \quad (11)$$

den Hamilton-Operator des freien Gitterteilchens, und

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{nl} = \sum_{\nu} \left[\sum_{n'l'} \mathcal{V}(X_{n'l'}, x_{nl\nu}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\prod' \varphi_{n'l'}^0, \sum_{n', l', \nu'} \mathcal{V}(x_{nl\nu}, x_{n'l'\nu'}) \prod' \varphi_{n'l'}^0 \right) \right], \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

den „Kristallfeldoperator“ als Störoperator, der den Einfluß der Umgebung des nl -ten Gitterteilchens, nämlich die Wechselwirkung seiner Elektronen mit allen anderen Restgitterteilchen und den um diese mit der Dichte $|\prod' \varphi_{n'l'}^0|^2$ verteilten anderen Elektronen, beschreibt. Die Symmetrie von \mathcal{H}_{nl} , die die Symmetrie von \mathcal{H}_{nl}^0 bestimmt, ist diejenige der Lage nl , ihre Lagesymmetrie. (In dem sonst gittersymmetrischen Störpotential \mathcal{H}_{nl} ist in der Lage nl ein Loch, so daß nurmehr Transformationen um dieses Loch das Störpotential in sich überführen.) Der Operator (9) liegt der Betheschen Theorie zugrunde. Seine Eigenfunktionen seien nun oben eingeführte Gitterteilchenfunktionen φ_{nl} mit den Eigenwerten ε^0 bzw. ε , den sog. Bethe-Termen:

$$\mathcal{H}_{nl}^0 \varphi_{nl}^0 = \varepsilon^0 \varphi_{nl}^0 \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{H}_{nl}^0 \varphi_{nl} = \varepsilon \varphi_{nl}. \quad (13)$$

Bei den analog gebildeten Operatoren (10) werde nun in den Produkten des letzten Gliedes der Faktor φ_{nl} näherungsweise durch φ_{nl}^0 ersetzt. Damit wird die Rückwirkung des angeregten Zustandes auf die Elektronenzustände der Umgebung vernachlässigt. Dann ist also:

$$\mathcal{H}'_{n'l'} = \mathcal{H}^0_{n'l'}. \quad (14)$$

Damit wird schließlich aus (7):

$$\left. \begin{aligned} E_{\mathcal{R}\mathcal{N}} = [\varepsilon + (N-1)\varepsilon^0] + \frac{1}{2} \sum_{n, l, k} a_k^{\mathcal{N}*} a_l^{\mathcal{N}} e^{i\mathcal{R}(n-m)} \times \\ \times \left(\varphi_{m\bar{k}} \varphi_{nl}^0, \sum_{\mu, \nu} \mathcal{V}(x_{m\bar{k}\mu}, x_{nl\nu}) \varphi_{nl} \varphi_{m\bar{k}}^0 \right) + \\ + \sum_{n, l, k} a_k^{\mathcal{N}*} a_l^{\mathcal{N}} e^{i\mathcal{R}(n-m)} \sum_{\zeta} (-1)^{\zeta} \times \\ \times (\varphi_{m\bar{k}} \prod' \varphi_{m'\bar{k}'}^0, \mathcal{H} \mathcal{P}_{\zeta} \varphi_{nl} \prod' \varphi_{n'l'}^0). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

(Die letzte Summe enthält nicht die identische Permutation.)

Das Ergebnis gliedert sich in drei Anteile, deren Beitrag in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Der erste und wesentlichste Anteil stellt die Summe der Energien der einzelnen Gitterteilchen dar. Es ist die Kristallelektronenenergie der Betheschen Theorie. Sie folgt einfach aus dem ursprünglichen Produktansatz der Gitterteilchenfunktionen (3), der der Symmetrie von \mathcal{H} noch nicht angepaßt ist. Das Produkt transformiert sich — abgesehen von den Elektronenvertauschungen — lediglich nach einer Darstellung der Symmetriegruppe des angeregten Gitterteilchens, seiner Lagegruppe.

Der zweite Anteil ist kleiner, da in seinen Integralen zueinander orthogonale Funktionen stehen, die nur mit dem Wechselwirkungsoperator endliche Werte der Integrale liefern. Durch ihn erfährt der erste Anteil eine Verfeinerung: Er spaltet beim Durchlaufen aller möglichen Werte der Quantenzahlen \mathfrak{K} und z im allgemeinen in mehrere Bänder auf. Diese Aufspaltung ergibt sich schon mit Linearkombinationen obiger Produktfunktionen, die nur dem „Anregungsaustausch“ Rechnung tragen. Dieser stellt bestimmte zusammengesetzte Symmetrietransformationen dar, und zwar die in der Raumgruppe enthaltenen Transformationen der Elektronenkoordinaten in Verbindung mit bestimmten Elektronenvertauschungen, so daß eine gegebene Zuordnung der Elektronen zu den Gitterteilchen stets beibehalten wird. In den Produktfunktionen (3) bedeutet das den Austausch des Anregungszustandes zwischen den Gitterteilchen, da durch derartige Transformationen eine Funktion der Elektronen eines Gitterteilchens in solche der Elektronen der anderen Gitterteilchen übergeht. Die Gruppe aller dieser Anregungsvertauschnungen ist isomorph zur Raumgruppe. Wenn in der Folge von letzterer die Rede sein wird, so werden dabei immer solche Anregungsvertauschnungen gemeint sein.

Der letzte Anteil schließlich kann gegenüber den vorhergehenden vernachlässigt werden. Die Funktionen φ_{nl} sind ja nur an der nl -ten Lage wesentlich von Null verschieden. Damit kommen aber wegen der Elektronenvertauschungen für mindestens zwei Elektronen Produkte von Funktionen vor, die an verschiedenen Lagen endlich sind, deren Produkt also näherungsweise verschwindet. Im übrigen verursacht dieser Anteil keine weitere Aufspaltung, nur eine geringfügige Termverschiebung, ist also für die Struktur des Energietermschemas uninteressant. Die Berücksichtigung des „Anregungsaustausches“ bei der Bildung der richtigen Linearkombinationen (4) hätte also vollkommen genügt.

Die Struktur des Energietermschemas der Kristallelektronen läßt sich so aus den Termen der Gitterteilchen allein durch den Übergang von der Lagegruppe zur Raumgruppe gewinnen. Das erfolgt, wie nun gezeigt werden soll, am besten im Formalismus des Gruppenrings.

3. Die richtigen Linearkombinationen als Vektoren im Gruppenring

Die der Symmetrie angepaßten Eigenfunktionen erhält man bekanntlich wie folgt⁹. L sei eine Transformation der Lagegruppe \mathfrak{L} . Mittels der Definition

$$\mathcal{P}_L \varphi(Lx) \equiv \varphi(x) \quad (16)$$

wird jeder Transformation L der Elektronenkoordinaten x ein Operator \mathcal{P}_L zugeordnet, der aus einer Funktion φ eine neue Funktion macht, für die das Funktionszeichen $\mathcal{P}_L \varphi$ geschrieben werde und die an der Stelle Lx den gleichen Funktionswert hat wie die Funktion φ an der Stelle x . Die Gruppe der Operatoren \mathcal{P}_L ist isomorph zu derjenigen der Transformationen L . $\gamma_j(\mathfrak{L})$ sei die j -te Darstellung von \mathfrak{L} bzw. \mathcal{P}_L durch Matrizen $d_j(L)^{\kappa\kappa'}$. ($\kappa, \kappa' = 1 \dots t_j = \text{Dimension der Darstellung } \gamma_j(\mathfrak{L})$.) Dann gehört die Funktion φ_j^* , die aus einer beliebigen Funktion φ gemäß

$$\varphi_j^* = \frac{t_j}{h} \sum_L d_j^*(L)^{\kappa\kappa'} \mathcal{P}_L \varphi \quad (17)$$

entsteht, zur κ -Zeile der Darstellung γ_j . ($h = \text{Gruppenordnung} = \text{Anzahl der Elemente von } \mathfrak{L}$.) φ_j^* transformiert sich zusammen mit den Funktionen zu allen anderen Zeilen dieser Darstellung $\varphi_j^{\kappa'}$ unter Transformationen der Gruppe nach der Darstellung γ_j :

$$\mathcal{P}_L \varphi_j^* = \sum_{\kappa'} d_j(L)^{\kappa\kappa'} \varphi_j^{\kappa'}. \quad (18)$$

Die φ_j^* sind also die der Symmetrie \mathfrak{L} angepaßten Funktionen. Aus (18) und der Orthogonalitätsrelation

$$\sum_L d_j(L)^{\lambda\kappa} d_j^*(L)^{\lambda'\kappa'} = \frac{h}{t_j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (19)$$

folgt auch noch (wenn man κ mit κ' vertauscht):

$$\varphi_j^* = \frac{t_j}{h} \sum_L d_j^*(L)^{\kappa\kappa'} \mathcal{P}_L \varphi_j^{\kappa'} \quad (20)$$

für alle κ' (auch $\kappa' = \kappa$). (Man beachte, daß nicht über κ' summiert wird.)

Definiert man nun weitergehend Operatoren

$$\mathcal{F}_j^* \equiv \frac{t_j}{h} \sum_L d_j^*(L)^{\kappa\kappa'} \mathcal{P}_L, \quad (21)$$

so schreibt sich (17) in der einfacheren Form:

$$\varphi_j^* = \mathcal{F}_j^* \varphi. \quad (17')$$

Die Operatoren \mathcal{F}_j^* machen aus der beliebigen Funktion φ die der Symmetrie angepaßten Funktionen φ_j^* , die zu den verschiedenen Zeilen κ

⁹ WIGNER, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, S. 120ff. Braunschweig 1931.

der verschiedenen Darstellungen γ_j der Gruppe \mathfrak{L} gehören. Die Operatoren \mathcal{F}_j^κ können als *Projektionsoperatoren* bezeichnet werden, die den Vektor φ auf seine einzelnen Komponenten projizieren.

Definiert man andererseits die Operatoren

$$\mathcal{G}_j^{\kappa\kappa'} \equiv \frac{t_j}{h} \sum_L d_j^*(L)^{\kappa\kappa'} \mathcal{P}_L, \quad (22)$$

die aus einer Funktion $\varphi_j^{\kappa'}$ zur κ' -Zeile eine solche φ_j^κ zur κ -Zeile derselben Darstellung machen, so lautet (20) kurz:

$$\varphi_j^\kappa = \mathcal{G}_j^{\kappa\kappa'} \varphi_j^{\kappa'} \quad (20')$$

(wiederum keine Summation über κ' !). Diese Operatoren, die die Funktionen gegeneinander auswechseln, mögen „*Wechseloperatoren*“ heißen.

Man kann nun speziell von einer Funktion φ_j^1 ausgehen:

$$\varphi_j^1 = \mathcal{F}_j^1 \varphi. \quad (17'')$$

Alle anderen ergeben sich dann daraus gemäß (20') durch Anwendung der Operatoren $\mathcal{G}_j^{\kappa 1} \equiv \mathcal{G}_j^\kappa$:

$$\varphi_j^\kappa = \mathcal{G}_j^\kappa \varphi_j^1 = \mathcal{G}_j^\kappa \mathcal{F}_j^1 \varphi. \quad (20'')$$

Das bedeutet keine Verletzung der Allgemeinheit, da man durch eine bestimmte unitäre Transformation jede beliebige Zeile einer Matrix zur ersten machen kann. Für diese Operatoren läßt sich nun folgende Beziehung ableiten:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_L \mathcal{G}_j^\kappa &= \mathcal{P}_L \frac{t_j}{h} \sum_M d_j^*(M)^{\kappa 1} \mathcal{P}_M = \frac{t_j}{h} \sum_M d_j^*(L^{-1} L M)^{\kappa 1} \mathcal{P}_L \mathcal{P}_M \\ &= \frac{t_j}{h} \sum_{(LM)} \sum_{\kappa'} d_j^*(L^{-1})^{\kappa\kappa'} d_j^*(L M)^{\kappa' 1} \mathcal{P}_{(LM)} = \sum_{\kappa'} d_j(L)^{\kappa'\kappa} \mathcal{G}_j^{\kappa'}, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wegen $d_j^*(L^{-1})^{\kappa\kappa'} = d_j(L)^{\kappa'\kappa}$.

Ein Vergleich mit (18) zeigt, daß die Operatoren \mathcal{G}_j^κ sich genauso wie die Funktionen q_j^κ bezüglich Transformationen der Symmetriegruppe \mathfrak{L} verhalten: Sie transformieren sich nach der Darstellung γ_j . Im Falle einer eindimensionalen Darstellung macht das natürlich auch der Projektionsoperator \mathcal{F}_j , da der Wechseloperator dann gleich dem Projektionsoperator wird. Das führt dazu, die Operatoren \mathcal{G}_j^κ (bzw. \mathcal{P}_L) selbst als Darstellungsvektoren G_j^κ (bzw. P^L) zu deuten, die den Darstellungsraum aufspannen. Die Vektoren

$$G_j^\kappa = \frac{t_j}{h} \sum_L d_j^*(L)^{\kappa 1} P^L \quad (22')$$

transformieren sich gegenüber den Transformationen der Gruppe \mathfrak{L} wie:

$$\mathcal{P}_L G_j^\kappa = \sum_{\kappa'} d_j(L)^{\kappa'\kappa} G_j^{\kappa'}. \quad (23')$$

Damit ist der Übergang zum Gruppenring¹⁰, auch Gruppenalgebra genannt, gelungen, dessen allgemeines Element die Gestalt

$$G = \sum_L a^L P^L \tag{24}$$

hat, wobei die a^L Elemente aus dem Körper der komplexen Zahlen sind. Die P^L sind Basisvektoren dieses h -dimensionalen Raumes. Die G_j^* sind spezielle Vektoren darin. In diesem Raum wirken die Operatoren \mathcal{P}_L ; es ist ihr Darstellungsraum mit den Vektoren P^L bzw. G als Darstellungsvektoren. Das Produkt zweier abstrakter Gruppenelemente $AB=C$ deutet sich dabei so: Der Operator \mathcal{P}_A gibt, auf den Vektor P^B angewendet, den neuen Vektor P^C . In diesem Sinne ist nun die Gruppentafel zu lesen:

	P^E	P^A	P^B	...
\mathcal{P}_E	P^E	P^A	P^B	...
\mathcal{P}_A	P^A	P^{A^2}	P^{A^3}	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Die Operatoren der ersten Spalte wirken auf die Vektoren der obersten Reihe und ergeben dabei die in der Tafel aufgeführten Vektoren.

Die Wirkung der so interpretierten Gruppentafel läßt sich in der Form

$$\mathcal{P}_L P^M = \sum_{M'} D_{\text{reg}}(L)^{M'M} P^{M'} \tag{25}$$

schreiben, wodurch man rechts die sog. reguläre Darstellung $D_{\text{reg}}(L)$ erhält. Sie wird durch die Basisvektoren P^M als Darstellungsvektoren „induziert“¹¹. Jeder Operator \mathcal{P}_{L+E} führt irgendeinen Basisvektor in einen anderen über entsprechend einer Zeile in der Gruppentafel, in der jedes Element in jeder Zeile und Spalte nur einmal vorkommt. Die Vektoren werden gegeneinander ausgetauscht, man hat es mit der regulären Permutationsgruppe zu tun. Die reguläre Darstellung ist reduzibel und zerfällt nach einer geeigneten unitären Transformation in alle irreduziblen Darstellungen der gegebenen Gruppe, wobei jede so oft auftritt, wie ihre Dimension beträgt. Die Ausreduktion erfolgt einfach durch den Übergang zu den G_j^* als neuen Basisvektoren des Darstellungsraumes. Sie transformieren sich ja nach den irreduziblen Darstellungen γ_j der Gruppe der Symmetrioperationen \mathfrak{L} .

Als Beispiel sei die zyklische Gruppe C_4 einer vierzähligen Drehachse mit den Elementen $E, A = C_4, B = C_4^2$ und $C = C_4^3$ als Lagegruppe \mathfrak{L} gewählt. Die Symmetrie des Hamilton-Operators gegen Zeitumkehr, die zum Zusammenfallen der Dar-

¹⁰ BOERNER, H.: Darstellungen von Gruppen, S. 49. Berlin 1955.
¹¹ SPEISER, A.: Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, S. 170. Berlin 1937.

stellungen Anlaß geben kann, sei noch nicht berücksichtigt (s. Abschnitt 6). Die Gruppen- und die Charakterentafel lauten:

C_4	$E \ A \ B \ C$	C_4	$E \ A \ B \ C$
E	$E \ A \ B \ C$	γ_1	$1 \ 1 \ 1 \ 1$
A	$A \ B \ C \ E$	γ_2	$1 \ -1 \ 1 \ -1$
B	$B \ C \ E \ A$	γ_3	$1 \ i \ -1 \ -i$
C	$C \ E \ A \ B$	γ_4	$1 \ -i \ -1 \ i$

Die Darstellungsmatrizen $d_j(L)$ sind in diesem Fall, in dem es lauter eindimensionale Darstellungen gibt, durch das Charakterensystem selbst gegeben ($\kappa=1$, $t_i=1$, $h=4$). Folglich kann man auch nur Projektionsoperatoren für die einzelnen Darstellungen γ_j definieren. Sie lauten nach (21) bzw. (22') gleich als Vektoren des Gruppenrings geschrieben:

$$G_1 = \frac{1}{4}(PE + PA + PB + PC); \quad G_2 = \frac{1}{4}(PE - PA + PB - PC);$$

$$G_3 = \frac{1}{4}(PE - iPA - PB + iPC); \quad G_4 = \frac{1}{4}(PE + iPA - PB - iPC).$$

Die Matrix für \mathcal{P}_A in der regulären Darstellung lautet z. B. gemäß der Gruppentafel:

$$\mathcal{P}_A(PE, PA, PB, PC) = (PE, PA, PB, PC) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Bei der Ausreduktion erhält man:

$$\mathcal{P}_A(G_1, G_2, G_3, G_4) = (G_1, G_2, G_3, G_4) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}.$$

4. Die „Induktion“

Es sei eine bestimmte irreduzible Darstellung γ_j einer Gruppe von Operatoren \mathcal{P}_L mit ihrem Darstellungsraum r_j gegeben. Diese Gruppe sei Untergruppe \mathfrak{g} einer größeren Gruppe \mathfrak{G} , die die irreduziblen Darstellungen Γ_k habe. Bei Anwendung der Operatoren \mathcal{P}_L aus \mathfrak{g} wird der Raum r_j nach der Darstellung γ_j in sich transformiert. Bei Anwendung der übrigen Operatoren außerhalb von \mathfrak{g} jedoch kommt man aus dem Raum r_j heraus. Dieser ergänzt sich dabei vielmehr zu einem Darstellungsraum \mathfrak{R} der Gruppe \mathfrak{G} . Ein Vektor in r_j stellt sich ja als Linearkombination von Basisvektoren P^L ($L \in \mathfrak{G}$) dar. Die Multiplikation gemäß der im vorhergehenden Abschnitt umgedeuteten Gruppentafel mit einem Element \mathcal{P}_S außerhalb von \mathfrak{g} macht daraus eine Linearkombination von Basisvektoren, die nicht zu den P^L gehören und daher nicht mehr im Raum r_j liegen.

Die Gruppe \mathfrak{G} läßt sich nach ihrer Untergruppe \mathfrak{g} und deren linksseitige Nebenklassen ordnen¹²:

$$\mathfrak{G} = (\mathfrak{g}, \mathcal{P}_S \mathfrak{g}, \mathcal{P}_T \mathfrak{g}, \dots). \quad (26)$$

¹² SPEISER, A.: l. c., S. 26.

$\mathcal{P}_S \mathfrak{g}$ ist der Komplex von Elementen, den man erhält, indem man ein Element \mathcal{P}_S von \mathfrak{G} außerhalb von \mathfrak{g} von links mit den Elementen \mathcal{P}_L von \mathfrak{g} multipliziert. Dabei kann \mathcal{P}_S jedes beliebige Element der Nebenklasse sein; es entsteht immer derselbe Komplex $\mathcal{P}_S \mathfrak{g}$ (bis auf die Reihenfolge). Die Anzahl der Nebenklassen einschließlich der Untergruppe f/h wird Index der Untergruppe genannt (f = Ordnung von \mathfrak{G}).

Damit wird eine Linearkombination von Basisvektoren P^L ($L \in \mathfrak{Q} \doteq \mathfrak{g}$) durch die Multiplikation mit einem Element \mathcal{P}_S der Nebenklasse in eine Linearkombination von Basisvektoren P^{SL} des Nebenraumes $\mathcal{P}_S \mathfrak{r}_j$ übergeführt.

Im Raum \mathfrak{r}_j wirken die Operatoren $\mathcal{P}_L \in \mathfrak{g}$ gemäß (23') auf die Vektoren G_j^* aus (22'). Die Vektoren des Nebenraumes $\mathcal{P}_S \mathfrak{r}_j$ lauten mit (22'):

$$\mathcal{P}_S G_j^* = H_j^* = \frac{t_j}{h} \sum_{L \in \mathfrak{Q}} d_j^*(L)^{\times 1} \mathcal{P}_S P^L = \frac{t_j}{h} \sum_{L \in \mathfrak{Q}} d_j^*(L)^{\times 1} P^{SL}. \quad (27)$$

Dabei ist ein bestimmter Operator \mathcal{P}_S herausgegriffen, der den neuen Vektor H_j^* aus dem alten G_j^* definiert. H_j^* ist ebenfalls ein zu einer κ -Zeile einer j -ten Darstellung $\gamma_j(\mathfrak{g}')$ gehörender Vektor. Jedoch handelt es sich um die Darstellung der zur Gruppe \mathfrak{g} konjugierten Operatorengruppe $\mathfrak{g}' = \mathcal{P}_S \mathfrak{g} \mathcal{P}_S^{-1}$, die mit \mathfrak{g} isomorph ist. Denn mit (23') und (27) gilt:

$$\mathcal{P}_L' H_j^* = \mathcal{P}_S \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S^{-1} \mathcal{P}_S G_j^* = \sum_{\kappa'} d_j(L)^{\kappa''} H_j^{\kappa'}. \quad (28)$$

Die Operatoren $\mathcal{P}_L' = \mathcal{P}_S \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S^{-1}$ haben im Nebenraum $\mathcal{P}_S \mathfrak{r}_j$ auf die Vektoren H_j^* dieselbe Wirkung wie die Operatoren \mathcal{P}_L auf die Vektoren G_j^* in \mathfrak{r}_j , d.h. die mit \mathcal{P}_S in den Nebenraum transformierten Vektoren transformieren sich gegenüber der konjugierten Operatorengruppe genauso wie die ursprünglichen Vektoren gegenüber der ursprünglichen Gruppe.

\mathcal{P}_R sei nun eine beliebige Operation im Raume \mathfrak{R} . Ihre Wirkung auf die Darstellungsvektoren G_j^* , $H_j^* = \mathcal{P}_S G_j^*$ usw. ergibt sich wie folgt¹³, wenn man berücksichtigt, daß sich das Produkt $\mathcal{P}_R \mathcal{P}_S = \mathcal{P}_{RS}$ nach (26) zerlegen läßt in ein Produkt $\mathcal{P}_T \mathcal{P}_L$ ($L \in \mathfrak{Q}$, T erzeugendes Element einer Nebenklasse):

$$\mathcal{P}_R \cdot \mathcal{P}_S G_j^* = \mathcal{P}_T \mathcal{P}_L G_j^* = \sum_{\kappa} d_j(L)^{\kappa''} \mathcal{P}_T G_j^*. \quad (29)$$

Die Operation \mathcal{P}_R wirkt sich also als eine Permutation der Unterräume ($\mathcal{P}_S \mathfrak{r} \rightarrow \mathcal{P}_T \mathfrak{r}$) und eine Transformation \mathcal{P}_L im Unterraum \mathfrak{r} aus. Neben der Angabe der Permutationen der Unterräume, die durch die strukturelle Abhängigkeit der Untergruppe \mathfrak{g} von der Gruppe \mathfrak{G} gegeben und

¹³ Ähnliche Überlegungen macht G. WINTGEN, Math. Ann. **118**, 195 (1941), bei der Gewinnung der Darstellungen der Raumgruppen. An die Stelle der Lagegruppe tritt dort die Symmetriegruppe des \mathfrak{R} -Vektors.

somit in der Gruppentafel enthalten ist, gehen nurmehr die Darstellungsmatrizen $d_j(L)$ der Darstellung γ_j der Untergruppe ein. Dadurch wird durch die Darstellung γ_j der Untergruppe g im Raum \mathfrak{H} eine im allgemeinen reduzible Darstellung der Gruppe \mathfrak{G} „induziert“, die daher die „induzierte Darstellung“ Δ heißen soll. Sie sieht ausführlich so aus: In der Matrix $\Delta(R)$ für den Operator \mathcal{P}_R steht an der Stelle, an der sich S -Spalte und T -Zeile kreuzen, die Untermatrix $d_j(L)$. Sonst stehen in dieser Spalte und Zeile nurmehr Nullen.

Ist der Darstellungsraum einer Gruppe so in Unterräume aufgeteilt, die einer ihrer Untergruppen und deren Nebenklassen entsprechen, daß jeder sich in sich oder einen anderen transformiert, so wird die Gruppe imprimitiv genannt¹⁴. Die reguläre Permutationsgruppe ist ein Spezialfall, bei dem jedes einzelne Element einem solchen Unterraum entspricht. Hier besteht besagte Untergruppe g nur aus der Einheit E .

Die „induzierte Darstellung“ läßt sich nun in ihre irreduziblen Bestandteile Γ_k ausreduzieren. Das wird von A. SPEISER bei der vollständigen Reduktion imprimitiver Gruppen angegeben („Induktionssatz“)¹⁴: Die irreduzible Darstellung Γ_k der Gruppe \mathfrak{G} ist in der von der irreduziblen Darstellung γ_j der Untergruppe g von \mathfrak{G} „induzierten Darstellung“ Δ so oft enthalten, wie die Darstellung Γ_k die Darstellung γ_j enthält. Letzteres ergibt sich bei der Ausreduktion der Darstellungen der Gruppe \mathfrak{G} nach der Untergruppe g .

Allgemein ist die Dimension der „induzierten Darstellung“ gleich der Dimension des Unterraums, in dem die Untergruppe dargestellt wird, mal dem Index der Untergruppe, also gleich $t_j \cdot f/h$.

Allgemein ist die Dimension der „induzierten Darstellung“ gleich der Dimension des Unterraums, in dem die Untergruppe dargestellt wird, mal dem Index der Untergruppe, also gleich $t_j \cdot f/h$.

Im Beispiel sei nun die Gruppe C_4 Untergruppe g der Gruppe $\mathfrak{G} = D_4$, d. h. der zu C_4 gehörigen Diedergruppe. Der Zusammenhang beider Gruppen wird durch

	$E \ A \ B \ C \ D \ F \ J \ K$		$D_4 \mid E \ A, C \ B \ D, J \ F, K \mid C_4$
E	$E \ A \ B \ C \ D \ F \ J \ K$	Γ_1	$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \gamma_1 \end{vmatrix}$
A	$A \ B \ C \ E \ F \ J \ K \ D$	Γ_2	$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ \gamma_1 \end{vmatrix}$
B	$B \ C \ E \ A \ J \ K \ D \ F$	Γ_3	$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ \gamma_2 \end{vmatrix}$
C	$C \ E \ A \ B \ K \ D \ F \ J$	Γ_4	$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ \gamma_2 \end{vmatrix}$
D	$D \ K \ J \ F \ E \ C \ B \ A$	Γ_5	$\begin{vmatrix} 2 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ \gamma_3 + \gamma_4 \end{vmatrix}$
F	$F \ D \ K \ J \ A \ E \ C \ B$		
J	$J \ F \ D \ K \ B \ A \ E \ C$		
K	$K \ J \ F \ D \ C \ B \ A \ E$		

die Gruppentafel und Fig. 1 verdeutlicht. In der Charakterentafel von D_4 ist die Ausreduktion nach C_4 in der letzten Spalte durchgeführt.

¹⁴ SPEISER, A.: l. c., S. 194 ff.

Geht man z. B. vom Vektor $G_1 = \frac{1}{4}(P^E + P^A + P^B + P^C)$ aus — er transformiert sich also nach γ_1 von C_4 —, so erhält man bei Anwendung der weiteren, die Gruppe $g = C_4$ zur Gruppe $\mathfrak{G} = D_4$ ergänzenden Operatoren einen neuen Vektor: $H_1 = \mathcal{P}_D G_1 = \frac{1}{4}(P^D + P^E + P^J + P^K)$. Er transformiert sich gegenüber C_4^{-1} , der konjugierten Gruppe zu C_4 , nach γ_1 und geht bei Anwendung der Elemente außerhalb von $g' = C_4^{-1}$ in G_1 über. Die von γ_1 „induzierte Darstellung“ zu D_4 lautet:

$$\mathcal{P}_E, \mathcal{P}_A, \mathcal{P}_B, \mathcal{P}_C \cdot (G_1, H_1) = (G_1, H_1) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{P}_D, \mathcal{P}_F, \mathcal{P}_J, \mathcal{P}_K \cdot (G_1, H_1) = (G_1, H_1) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Durch die unitäre Transformation

$$U = U^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

lassen sich die Darstellungsmatrizen auf Diagonalform bringen und damit die Darstellung ausreduzieren:

$$U \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad U \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Dabei zerfällt der Darstellungsraum \mathfrak{R} der Gruppe D_4 in zwei irreduzible Unterräume:

$$(G_1, H_1) U^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (G_1 + H_1, G_1 - H_1).$$

Der eine, zu dem der Vektor $(G_1 + H_1)$ gehört, transformiert sich nach Γ_1 , der andere mit $(G_1 - H_1)$ nach Γ_2 von D_4 . Beide Darstellungen enthalten γ_1 als Darstellung der Untergruppe C_4 .

5. Das Energieschema des Kristalls

Das sich im Abschnitt 2 bei der Herleitung des Energieschemas des Kristalls aus demjenigen seiner Gitterteilchen ergebende Problem der Bildung richtiger Linearkombinationen stellt sich nun dar als „Induktion“ von Darstellungen der Raumgruppe aus denjenigen der Lagegruppe*. In vorliegender Arbeit sei der Grundzustand der Gitterteilchen (Bethe-Grundzustand) totalsymmetrisch, d. h. er transformiere sich nach der identischen Darstellung. Dann ist natürlich auch der Grundzustand des Kristalls, der (vgl. Schluß von Abschnitt 2) einfach durch ein Produkt der Grundzustandsfunktionen aller Gitterteilchen (3) beschrieben wird, totalsymmetrisch. Ferner ist das Symmetrieverhalten der einen einfachangeregten Kristallzustand beschreibenden Produktfunktionen Φ_{nl} aus (3) dann dasjenige des Faktors φ_{nl} . Die verschiedenen Produkte Φ_{nl} spannen den Darstellungsraum der „induzierten Darstellung“ auf. Sie wird induziert durch die Darstellung, nach der sich

* Die Betrachtungen gelten natürlich für jedes quantenmechanische System, das sich aus Teilsystemen zusammensetzt, die nur unter geringer Wechselwirkung miteinander stehen und durch Symmetrietransformationen auseinander hervorgegangen gedacht werden können, sowie für das Einelektronenproblem im symmetrisch wiederholten Potential.

der Faktor φ_n bezüglich Transformationen seiner Lagegruppe transformiert.

Die „induzierte Darstellung“ zerfällt in die irreduziblen Darstellungen der Raumgruppe. Sie sind charakterisiert durch die sog. \mathfrak{K} -Sterne bzw. bei speziellen \mathfrak{K} -Sternen auch noch durch die Darstellungen der Symmetriegruppen der \mathfrak{K} -Vektoren⁷. Allgemein ergeben sich so bei l äquivalenten Gitterteilchen in der Elementarzelle zu jedem \mathfrak{K} -Vektor tl verschiedene Zustände, wenn t die Entartung des Bethe-Terms ist, und damit insgesamt tl verschiedene Energiebänder, wenn \mathfrak{K} alle Werte einer Brillouin-Zone durchläuft. Das mögliche Zusammenhängen der Bänder für spezielle \mathfrak{K} -Vektoren ergibt sich, wenn deren Symmetriegruppen mehrdimensionale Darstellungen zulassen⁷.

Im Hinblick auf die Auswahlregel $\Delta \mathfrak{K} = 0$ für optische Übergänge der Wellenvektor \mathfrak{k} des Lichts ist gegen die \mathfrak{K} -Vektoren zu vernachlässigen — und der Tatsache des totalsymmetrischen Grundzustandes mit $\mathfrak{K} = 0$ interessieren hauptsächlich nur die bei der Ausreduktion entstehenden Darstellungen der Raumgruppe mit $\mathfrak{K} = 0$. Bei ihnen werden alle Translationen durch die Einheitsmatrix dargestellt. Nun ist aber in der Raumgruppe \mathfrak{H} die Untergruppe aller Translationen \mathfrak{T} ein Normalteiler, der zusammen mit seinen Nebenklassen die Faktorgruppe \mathfrak{F} der Raumgruppe \mathfrak{H} nach der Gruppe der Translationen \mathfrak{T} bildet: $\mathfrak{F} = \mathfrak{H}/\mathfrak{T}$. Einem Element der Faktorgruppe entsprechen alle Elemente der Raumgruppe, die im rotatorischen Transformationsanteil übereinstimmen. Für $\mathfrak{K} = 0$ entarten die Darstellungen der Raumgruppe zu denjenigen der Faktorgruppe. Diese ist identisch mit einer der 32 makroskopischen Kristallklassen. Die Lagegruppe andererseits umfaßt alle die Transformationen der Raumgruppe, die einen bestimmten Punkt des Kristalls (Lage) in Ruhe lassen. Sie ist damit auch Untergruppe der Faktorgruppe, und ihre Darstellungen induzieren daher Darstellungen der Faktorgruppe, eben die Darstellungen der Raumgruppe mit $\mathfrak{K} = 0$.

Die Anzahl der entstehenden Kristallzustände zu $\mathfrak{K} = 0$ ist gleich der Dimension der „induzierten Darstellung“ der Faktorgruppe und diese gleich der Dimension der Darstellung des angeregten Bethe-Zustands mal dem Index der Lagegruppe als Untergruppe der Faktorgruppe. Dieser ist anschaulich die Anzahl äquivalenter Lagen innerhalb der Elementarzelle des Kristalls. Bei der Ausreduktion der „induzierten Darstellung“ ergeben sich im allgemeinen mehrere Kristallterme zu $\mathfrak{K} = 0$ (Faktorgruppenaufspaltung, Davydov-Aufspaltung)^{4,5}.

Damit sind die aus einem angeregten Lageterm entstehenden Kristallterme mit der Quantenzahl $\mathfrak{K} = 0$ abgeleitet, gleichzeitig aber auch mit den daraus folgenden Auswahlregeln das Absorptionsspektrum. Neben der Auswahlregel $\Delta \mathfrak{K} = 0$ muß für einen erlaubten Übergang auch noch gelten, daß im direkten Produkt der Darstellungen des Anfangs-

und konjugiert-komplexen Endzustands die Darstellung des für den Übergang verantwortlichen Momentes enthalten ist (elektrischer Dipol, magnetischer Dipol, elektrischer Quadrupol usw.).

Das Beispiel des vorhergehenden Abschnitts läßt sich nun verwirklichen durch eine tetragonale Elementarzelle (Faktorgruppe D_4) mit zwei äquivalenten Gitterteilchen auf der vierzähligen Drehachse (Lagesymmetrie C_4) im gleichen Abstand vom Mittelpunkt der Zelle. Als „Davydov-Terme“ dieses Kristalls ergeben sich aus den Bethe-Termen:

$$\gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2; \quad \gamma_2 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4; \quad \gamma_3, \gamma_4 \rightarrow \Gamma_5.$$

6. Berücksichtigung der Symmetrie gegen Zeitumkehr

Die vorwiegend elektrostatische Natur der verschiedenen Wechselwirkungsglieder im Hamilton-Operator (1) drückt sich darin aus, daß er reell ist. Er hat dann als weitere Symmetrie die gegen Zeitumkehr. Sie findet sich in den „reduzierten Hamilton-Operatoren“ (9) wieder und verursacht die sog. Kramers-Entartung der Bethe-Terme^{2 15}. Konjugiert-komplexe Eigenfunktionen der Gitterteilchen haben dieselbe Energie. Das drückt sich gruppentheoretisch durch das Zusammenfallen einer komplexen Darstellung mit ihrer konjugiert-komplexen oder die Verdoppelung einer Darstellung aus, je nachdem welcher Art sie sind. Auch bei den Kristalltermen, die Darstellungen der Raumgruppe zugeordnet sind, tritt eine solche Entartung auf¹⁶. Sie macht sich vor allem dadurch bemerkbar, daß \mathfrak{R} und $-\mathfrak{R}$ energetisch gleichwertig sind, auch wenn die Inversion als Symmetrie fehlt. Aber auch für spezielle \mathfrak{R} -Vektoren ist noch eine zusätzliche Entartung möglich.

Ist ein angeregter Bethe-Zustand nach KRAMERS entartet, so ist seine Darstellung jedoch im Sinne des „Induktionssatzes“ nicht als irreduzibel anzusehen und daher dieser nicht direkt anwendbar bei der Ableitung des Energieschemas des Kristalls aus demjenigen seiner Gitterteilchen. Das liegt an der Nichtlinearität des der Zeitumkehr zugeordneten Operators¹⁷. (Die Invarianz gegen Zeitumkehr braucht nicht in allen Fällen in den Darstellungen eine Vergrößerung der Symmetrie zu bedeuten.)

Bei der Induktion hat man daher die Kramers-Entartung der Bethe-Terme außer acht zu lassen und erst nachträglich eine eventuelle zusätzliche Entartung der Kristallzustände zu berücksichtigen. Andernfalls kann eine Dimensionsbetrachtung (Vielfachheit) ein Prüfstein für die Richtigkeit sein: Das Verhältnis der Summe der Dimensionen der durch Induktion entstehenden irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe zur Dimension der erzeugenden irreduziblen Darstellung der

¹⁵ FICK, E.: Z. Physik **147**, 307 (1957).

¹⁶ HERRING, C.: Phys. Rev. **52**, 361 (1937).

¹⁷ WIGNER, E.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1932**, 546.

Lagegruppe muß gleich sein der Anzahl äquivalenter Lagen in der Elementarzelle des Kristalls.

Im Beispiel zerfällt Γ_5 von D_4 in $\gamma_3 + \gamma_4$ von C_4 ; also induziert $\gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$ und $\gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$, oder $\gamma_3 + \gamma_4$ induzieren $2\Gamma_5$. Andererseits ist Γ_5 von D_4 gleich γ_{34} von C_4 ; also würde γ_{34} nur einmal Γ_5 induzieren. (γ_{34} sei die nach KRAMERS entartete Darstellung, die aus γ_3 und γ_4 entsteht.)

7. Berücksichtigung des Spins

Ist die Wechselwirkung zwischen äquivalenten Gitterteilchen größer als die Kopplung zwischen Bahn und Spin der Elektronen eines Gitterteilchens, so induzieren die spinfreien Bethe-Zustände spinfreie Kristallzustände, bei denen dann erst die Wechselwirkung mit dem Gesamtspin noch zu berücksichtigen ist.

Im anderen Fall ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen äquivalenter Gitterteilchen klein gegen alle Wechselwirkungen zwischen den Elektronen eines Teilchens, und man hat es mit „fertigen“ Gitterteilchen zu tun. Besitzt dann das Gitterteilchen eine gerade Anzahl (optisch wirksamer) Elektronen (ganzzahliger Gesamtspin), so werden seine Zustände durch die gewöhnlichen eindeutigen Darstellungen der Lagegruppe beschrieben. Sie induzieren eindeutige Darstellungen der Faktorgruppe. Bei ungerader Elektronenzahl (halbzahliger Gesamtspin) gehören zu seinen Zuständen zweideutige, sog. spezifische Darstellungen, die man über die Doppelgruppen erhält^{1,2}. Nun entstehen bei der Induktion zweideutige Darstellungen der Faktorgruppe. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß im Falle ungerader Elektronenzahl der Bethe-Grundzustand nicht mehr totalsymmetrisch sein kann, sondern entartet ist, so daß die bisherigen Betrachtungen nicht mehr so ohne weiteres angewandt werden können. Dieser Fall des nichttotalsymmetrischen Grundzustandes soll in einer folgenden Arbeit behandelt werden⁶.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. E. Fick meinen herzlichen Dank aussprechen für die Anregung und freundliche Förderung dieser Arbeit, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Über die optische Absorption von Schichten aus PbCl_2 und des Systems TlCl-KCl

Von

KARL-JÜRGEN BEST

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1961)

In the first part of this paper the optical absorption of amorphous films of PbCl_2 , formed by quenching condensation, is shown and compared to the spectrum of PbCl_2 in its normal state. The sharp exciton band of crystalline PbCl_2 in the long wavelength region is considerably broadened in the spectrum of amorphous films. The transition from the amorphous state to the normal crystalline state is indicated by an abrupt, irreversible change in the absorption curve at 260° K . This comparatively high temperature of crystallisation seems to be due to the complicated structure of PbCl_2 .

In the second part of this paper the optical absorption curves of evaporated films of the system TlCl-KCl are measured. A shift of the absorption bands as a function of the composition is found. The 3,46-eV-maximum of pure TlCl is coordinated to the A-band of the KCl:Tl -phosphor. On the other hand there is no connection between the 5,82-eV-maximum of TlCl and the known bands of KCl:Tl .

§ 1. Einleitung

Nach BUCKEL und HILSCH¹ läßt sich eine besonders hohe Konzentration von Fehlordnung im Kristallgitter fester Körper erzeugen, indem man die Substanz im Hochvakuum auf eine tiefgekühlte Unterlage aufdampft. Mit dieser Methode der abschreckenden Kondensation sind eingehende Untersuchungen in bezug auf das elektrische, optische und thermische Verhalten² und in bezug auf die Kristallstruktur³ von Metallen und Nichtmetallen durchgeführt worden. Eine zusammenfassende Darstellung haben HILSCH und MARTIENSSEN⁴ gegeben.

Die meisten Substanzen kondensieren auch bei tiefsten Temperaturen in kristalliner Struktur, einige dagegen in der amorphen Phase. Zu den

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).

² BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954). — OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955). — BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955). — HASSE, J.: Z. Physik **157**, 166 (1959). — SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957). — MÖNCH, W., u. W. SANDER: Z. Physik **157**, 149 (1959).

³ RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954). — BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954). — RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591, 605 (1956). — BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

⁴ HILSCH, R., e W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. Suppl. **7**, 480 (1958).

letzteren gehören unter den Metallen die Elemente Bi, Ga, Sb und unter den Salzen die Verbindungen TlCl , TlBr , TlI . Diese Salze werden beim Aufwärmen kristallin im Bereich von 110°K bis 130°K . Die damit verbundene Phasenumwandlung kann sehr gut an einer sprunghaften Änderung der optischen Absorption beobachtet werden. Nach dieser Methode wird hier ein weiteres Schwermetallhalogenid, das PbCl_2 , untersucht. Infolge seiner relativ komplizierten Kristallstruktur wird eine höhere Kristallisationstemperatur vermutet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die optische Absorption von Aufdampfschichten des Systems TlCl-KCl gemessen werden. Es wird versucht, den Zusammenhang zwischen dem Spektrum des reinen TlCl ⁵ und der Absorption des KCl:Tl-Phosphors ⁶ zu finden. Da beim gleichzeitigen Aufdampfen zweier Substanzen oft eine sehr starke Behinderung der Kristallisation auftritt, ergibt sich die Frage, ob bei diesem System im ganzen Konzentrationsbereich Mischkristalle entstehen. Wie QUEISSER⁷ kürzlich an dem System CsCl-KCl mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen gezeigt hat, erhält man bei zu tiefen Aufdampftemperaturen amorphe Schichten, bei zu hohen Temperaturen einen Zerfall in die Komponenten. Es lassen sich aber bei geeigneten Zwischentemperaturen im ganzen Konzentrationsbereich homogene Mischkristallschichten herstellen. Für das System TlCl-KCl wird diese Frage in der vorliegenden Arbeit an Hand der Absorptionsspektren diskutiert und mit parallel laufenden röntgenographischen Untersuchungen von MITTENDORF⁸ verglichen.

§ 2. Experimentelles

Die Messungen werden ausgeführt mit dem von ZINNGREBE⁵ beschriebenen Doppelmonochromator, der für den Meßbereich $\lambda = 1\mu$ bis herab zu $\lambda = 185\text{m}\mu$ eingerichtet ist. Um unvermeidliches Streulicht im Bereich von $193\text{m}\mu$ bis $185\text{m}\mu$ zu eliminieren, wird in folgender Weise verfahren: es wird die Lichtschwächung

$$\ln \left(\frac{\text{auffallende Strahlungsleistung } I_0}{\text{durchgelassene Strahlungsleistung } I} \right)$$

eines KBr -Kristalles bei 90°K gemessen. Dieser ist durch eine scharfe Absorptionskante bei $\lambda = 193\text{m}\mu$ gekennzeichnet und für kleinere Wellenlängen vollständig undurchlässig. Der Ausschlag des Strahlungsmessers im Bereich unterhalb $\lambda = 193\text{m}\mu$ ist also ein Maß für das Streulicht von größerer Wellenlänge. Das Streulicht beträgt nur $0,2\%$ bei

⁵ ZINNGREBE, H.: Z. Physik **154**, 495 (1959). — TUTIHASI, S.: J. Phys. Chem. Solids. **12**, 344 (1960).

⁶ HILSCH, R.: Z. Physik **44**, 860 (1927).

⁷ QUEISSER, H. J.: Z. Physik **152**, 507 (1958).

⁸ MITTENDORF, H.: Z. Physik **163**, 321 (1961).

$\lambda = 190 \text{ m}\mu$ und 2,3% bei $\lambda = 186 \text{ m}\mu$. Diese — hier nicht wieder-gegebene — Meßkurve wird zur Korrektur eines jeden Meßwertes unter $\lambda = 192 \text{ m}\mu$ verwandt.

Der benutzte Kryostat ist bereits von KAISER⁹ und FISCHER¹⁰ beschrieben worden. PbCl_2 und TiCl haben Extinktionskonstanten bis zu $10 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-1}$; daher kann die Messung der Absorption nur an dünnen Schichten ($d = 20$ bis $30 \text{ m}\mu$) erfolgen. Diese werden in bekannter Weise durch Verdampfen aus einem Wolframband und Kondensation auf eine Unterlage aus kristallinem Quarz erzeugt. Auf gute Hochvakuumbedingungen wird dabei geachtet: der Restgasdruck liegt beim Aufdampfen unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, bei Messungen im Temperaturgebiet flüssigen Sauerstoffs oder Wasserstoffs unter $1 \cdot 10^{-6}$ Torr; das Aufwärmen über Zimmertemperatur bringt ein kurzzeitiges Ansteigen des Druckes auf maximal $1 \cdot 10^{-4}$ Torr.

Zur Herstellung der TiCl-KCl -Proben wird das Material der gewünschten Zusammensetzung vor dem Aufdampfen an Luft zusammen-geschmolzen und fein zermörsert. Um Schichten homogener Zusammen-setzung zu erhalten, wird die Substanz in kleinen Portionen aus einem von außen drehbaren Rohr zum Verdampfen auf das Wolfram-band fallen gelassen. Es wird darauf geachtet, daß die Substanz jeweils voll-ständig verdampft ist, bevor ein weiteres Körnchen auf das Wolfram-band gebracht wird. Die Größe der Körner ist so gering, daß jedes einzelne nur eine Atomlage oder weniger zur Schicht beiträgt. Die KCl:Ti -Einkristalle werden mit dem von KYROPOULOS¹¹ angegebenen Verfahren gezogen.

§ 3. Meßergebnisse an PbCl_2 -Schichten

Die Fig. 1 zeigt im oberen Teilbild das Spektrum einer direkt nach dem Aufdampfen bei $T_0 = 20^\circ \text{K}$ gemessenen PbCl_2 -Schicht, im unteren Teilbild die Absorption derselben Schicht nach dem Aufwärmen auf $T_A = 325^\circ \text{K}$, gemessen wieder bei $T_M = 20^\circ \text{K}$. Die linke Ordinate gibt die gemessene Lichtschwächung an, die rechte Ordinate ist in Einheiten der Extinktionskonstanten geteilt. Da nur eine Abschätzung der Schichtdicken durchgeführt ist, wird zur Umrechnung die Eichung von BAUER¹² verwandt.

Trotz gleicher Meßtemperatur weisen die Kurven der Fig. 1 Unter-schiede auf. Das Spektrum der etwa 10 min lang bei $T_A = 325^\circ \text{K}$ ge-tempernten Schicht (unteres Teilbild) zeigt drei Maxima: bei 4,64 eV (I); 5,67 eV (II) und 6,52 eV (III). Die Banden I und II sind bereits aus

⁹ KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

¹⁰ FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

¹¹ KYROPOULOS, S.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 (1926).

¹² BAUER, G.: Ann. Phys. (V) **19**, 433 (1934).

Messungen von HILSCH, POHL u. Mitarb.¹³ bekannt; die Bande III ist bisher noch nicht angegeben worden. Die mittlere Bande II ist relativ breit und besteht aus mindestens zwei Komponenten, wie man aus der Form ihrer langwelligen Flanke erkennt. Hiergegen ist das Spektrum im oberen Teilbild wenig ausgeprägt. Die Banden I und II sind breiter als im unteren Teilbild; ihre spektrale Lage ist hier: 4,35 eV (I); 5,595 eV (II). Die Bande III fehlt ganz. Besonders interessant ist die starke Änderung der Bande I, deren Extinktionskonstante durch das Aufwärmen von $4,3 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-1}$ auf fast $10 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-1}$ angewachsen ist.

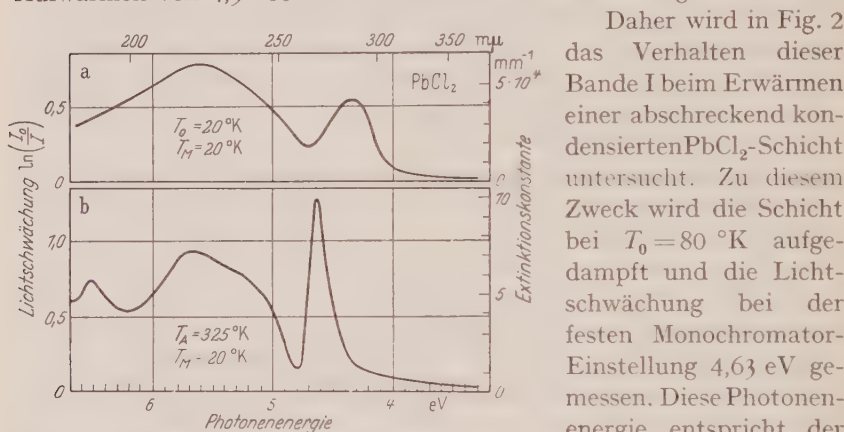


Fig. 1 a u. b. Absorptionsspektren von PbCl_2 -Schichten. a: aufgedampft bei $T_0 = 20^\circ\text{K}$ und gemessen bei $T_M = 20^\circ\text{K}$. b: aufgewärmt bis $T_A = 325^\circ\text{K}$ und gemessen bei $T_M = 20^\circ\text{K}$.

Schicht. Es wird nun in kleinen Schritten getempert und der zugehörige Meßpunkt jeweils nach abermaligem Abkühlen der Probe auf $T_M = 80^\circ\text{K}$ aufgenommen. Die Schicht wird nur etwa 1 min lang auf der jeweiligen Aufwärmtemperatur gehalten.

Im ganzen Temperaturbereich bis $T_A = 250^\circ\text{K}$ erfolgt ein nur geringfügiges Ansteigen der Lichtschwächung. Hingegen wächst sie im Temperaturintervall zwischen 250°K und 270°K um etwa den Faktor drei sprunghaft an. Für höhere Temperaturen ergeben sich wieder nur vernachlässigbare Änderungen. Bei abermaligem Durchlaufen der Anlaßtemperaturen, nun aber von $T_A = 320^\circ\text{K}$ bis herab zu $T_A = 80^\circ\text{K}$, wird die Lichtschwächung konstant den Maximalwert von nahezu 1,5 beibehalten. Der in Fig. 2 beobachtete Sprung in der Absorption stellt also eine unstetige, irreversible Änderung im Spektrum von PbCl_2 dar. Der geradlinige Teil der Kurve in Fig. 2 ist durch Extrapolation bis

¹³ HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **48**, 384 (1928). — POHL, R.W.: Naturwissenschaften **6**, 24 (1928). — FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 741 (1930). — HECHT, K.: Z. Physik **66**, 339 (1930).

$T_A = 20^\circ\text{K}$ ausgedehnt worden (gestrichelte Linie). Das ist erlaubt, da bei $T_0 = 20^\circ\text{K}$ und bei $T_0 = 80^\circ\text{K}$ kondensierte PbCl_2 -Schichten das gleiche Absorptionsspektrum zeigen.

In einem anderen Beispiel ist eine entsprechende Messung für $T_0 = 20^\circ\text{K}$ durchgeführt worden. Allerdings ist hier nicht bei einer festen Temperatur gemessen worden. Die so erhaltene Meßkurve hat die gleiche Gestalt wie die in Fig. 2 gezeigte. Der Sprung in der Absorption erfolgt dann in einem etwa 10°K niedrigeren Temperaturintervall, nämlich zwischen 240°K und 260°K .

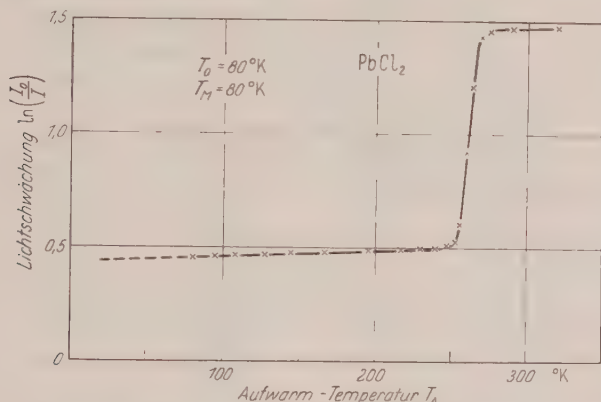


Fig. 2. Zunahme der Absorption in der langwelligsten Bande des PbCl_2 in Abhängigkeit von der Aufwärmtemperatur T_A . Jeder Punkt nach dem Aufwärmen auf T_A gemessen bei $T_M = 80^\circ\text{K}$

Eine freundlicherweise von Herrn MITTENDORF angefertigte Röntgenaufnahme einer bei $T_0 = 20^\circ\text{K}$ kondensierten PbCl_2 -Schicht zeigt bis zur Aufwärmtemperatur $T_A = 248^\circ\text{K}$ (einschließlich) breite, flüssigkeitsähnliche Interferenzen. Die Schicht ist also röntgenographisch amorph. Bei der Temperatur $T_A = 260^\circ\text{K}$ sind dagegen die scharfen Linien des kristallisierten PbCl_2 zu sehen, ebenso bei höheren Temperaturen. Somit handelt es sich wirklich um eine Umwandlung amorph-kristallin, die bei dieser Messung zwischen 248°K und 260°K erfolgt ist. Die Übereinstimmung mit den optischen Ergebnissen ist also recht gut.

Nachdem der Einfluß der Gitterstörungen auf die Absorption von PbCl_2 -Schichten gezeigt ist, werden in Fig. 3 Spektren einer 10 min lang bei $T_A = 325^\circ\text{K}$ getemperten PbCl_2 -Schicht untersucht, bei der also die Gitterfehler weitgehend ausgeschieden worden sind. Die drei Teilbilder der Fig. 4 zeigen die Absorption dieser Schicht bei verschiedenen Temperaturen. Die schon bei Zimmertemperatur (oberes Teilbild) erkennbaren drei Banden des PbCl_2 treten bei abnehmender Temperatur (mittleres und unteres Teilbild) scharf heraus. Sie verschieben sich dabei

geringfügig zu höheren Energien. Die Spektren bei $T_M = 90^\circ\text{K}$ und bei $T_M = 20^\circ\text{K}$ unterscheiden sich nur unwesentlich.

Die Temperaturverschiebung der Banden ist in Fig. 4 aufgetragen. Alle drei Maxima verlagern sich mit wachsender Temperatur geringfügig

zu längeren Wellen. Die Größenordnung dieser Verschiebung beträgt bei den Banden I und III: $0,025\text{ eV}/100^\circ\text{K}$; diese ist etwa um den Faktor 3 kleiner als die von MARTIENSSEN¹⁴ angegebene Temperaturverschiebung der langwelligsten Banden in KBr, RbBr, KJ, RbJ. Die Ver-

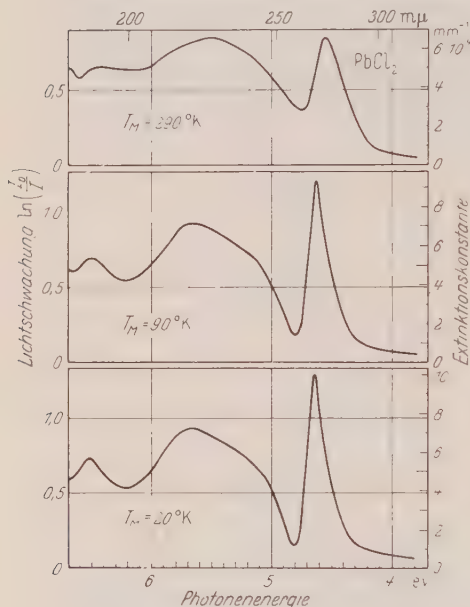


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Absorption von PbCl_2 . $T_0 = 20^\circ\text{K}$, $T_A = 325^\circ\text{K}$, bei drei verschiedenen Meßtemperaturen T_M

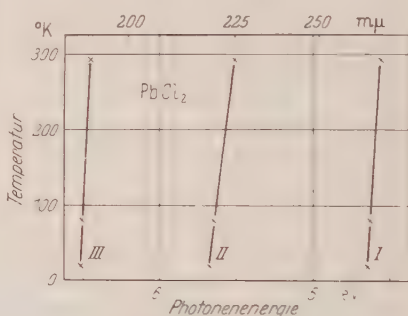


Fig. 4. Temperaturverschiebung der Banden im PbCl_2 . Spektrale Lage der Banden I bis III aus Fig. 3 entnommen

schiebung der Bande II mit der Temperatur beträgt etwa $0,06\text{ eV}/100^\circ\text{K}$; dieser Wert ist allerdings unsicher, da die Bande II aus zwei Komponenten besteht.

§ 4. Diskussion der Messungen an PbCl_2 -Schichten

Die Spektren in Fig. 3 zeigen in ihrem Gesamtbild eine überraschende Ähnlichkeit mit der Absorption von Ionenkristallen, vgl. z. B. AgCl (OKAMOTO¹⁵) und besonders die Alkalihalogenide (MARTIENSSEN¹⁴ und TEEGARDEN¹⁶). Man hat bei tiefen Temperaturen eine scharfe Exzitonenbande mit einem ausgeprägten Minimum auf ihrer kurzwelligen Seite. An dieses Minimum schließt sich zu höheren Energien eine Stufe der Absorption an, die nur bei den tiefsten Temperaturen deutlich in

¹⁴ MARTIENSSEN, W.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **11**, 257 (1955). — MARTIENSSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).

¹⁵ OKAMOTO, Y.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **14**, 275 (1956).

¹⁶ TEEGARDEN, K.: Phys. Rev. **108**, 660 (1957).

Erscheinung tritt. Diese Stufe der Absorption ist von TAFT und PHILIPP¹⁷ als Kante der Band-Band-Übergänge gedeutet worden. Danach liegt die Kante der Band-Band-Übergänge des PbCl_2 bei etwa 5 eV. Der Abstand der ersten Excitonenbande von dieser Absorptionskante beträgt 0,35 bis 0,4 eV, liegt also in derselben Größenordnung wie bei den Alkalisalzen.

Nach Fig. 1 und 2 tritt beim Erwärmen einer abschreckend kondensierten PbCl_2 -Schicht in einem engen Temperaturbereich um 260 °K eine irreversible Zustandsänderung auf. Es handelt sich hierbei um eine Umwandlung *amorph-kristallin*, wie sie von RÜHL³ und ZINNGREBE⁵ für den Fall der Tl-Halogenide nachgewiesen worden ist. Ein Unterschied fällt auf. Im Gegensatz zum Verhalten des TlCl ist beim PbCl_2 die Bande I bereits im Ausgangszustand (Fig. 1, oberes Teilbild) vorgebildet. Das Auftreten dieser Bande im gestörten Zustand könnte man jedoch verstehen, wenn man annimmt, daß die beiden Cl-Atome des Moleküls unterschiedliche Bindung haben. Die Bande I würde dann als Elektronenübergang vom Cl^- -Anion zum $(\text{PbCl})^+$ -Kation zu deuten sein. Ihre Verbreiterung ist bedingt durch die noch nicht zum geordneten Gitter zusammengetretenen Bausteine. Die im Vergleich zum TlCl höhere Umwandlungstemperatur (260 °K gegenüber 115 °K) wird verständlich, wenn das wesentlich kompliziertere Gitter des PbCl_2 mit seinen unterschiedlichen interatomaren Abständen¹⁸ in Betracht gezogen wird.

§ 5. Meßergebnisse an TlCl-KCl -Schichten

Die Fig. 5 zeigt Messungen der optischen Absorption von TlCl-KCl -Schichten, die bei $T_0 = 90$ °K aufgedampft und gemessen sind und deren Zusammensetzung um jeweils 10 Mol-% variiert worden ist. Das unterste Spektrum gibt die Absorption des KCl:Tl -Phosphors an, gemessen an einem 0,5 mm dicken Einkristall. Der Einsatz der Absorption verschiebt sich mit abnehmendem Gehalt an TlCl stetig zu höheren Energien. Ferner zeigt der Überblick, daß benachbarte Spektren einander weitgehend ähnlich sind. Da KCl im NaCl -Typ kristallisiert, während TlCl normalerweise ein CsCl -Gitter bildet, würde man in Fig. 6 — wie bei dem von MARTIENSSEN¹⁴ untersuchten System CsJ-KJ — Anzeichen für einen Gitterumschlag vom CsCl -Typ in den NaCl -Typ erwarten. Es zeigt sich jedoch in der gesamten Meßreihe keine sprunghafte Veränderung des Spektrums.

Fraglich ist aber, ob bei $T_0 = 90$ °K für jede Zusammensetzung Mischkristalle entstanden sind. Beim Aufwärmen zeigen Schichten mit

¹⁷ TAFT, E. A., and H. R. PHILIPP: J. Phys. Chem. Solids **3**, 1 (1957).

¹⁸ BRAEKKEN, H., u. L. HARANG: Z. Kristallogr. **68**, 123 (1928). — MILES, F. D.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **132**, 266 (1931). — BRAEKKEN, H.: Z. Kristallogr. **83**, 222 (1932). — Z. Kristallogr., Strukturber. II, 16 (1937).

einem KCl-Gehalt von mindestens 40 Mol-% keine wesentliche Veränderung des Spektrums. Hier liegen Mischkristalle vor, wie die röntgenographischen Untersuchungen von MITTENDORF⁸ zeigen. Dagegen ist die Absorption von Schichten mit mindestens 70 Mol-% TiCl weitgehend

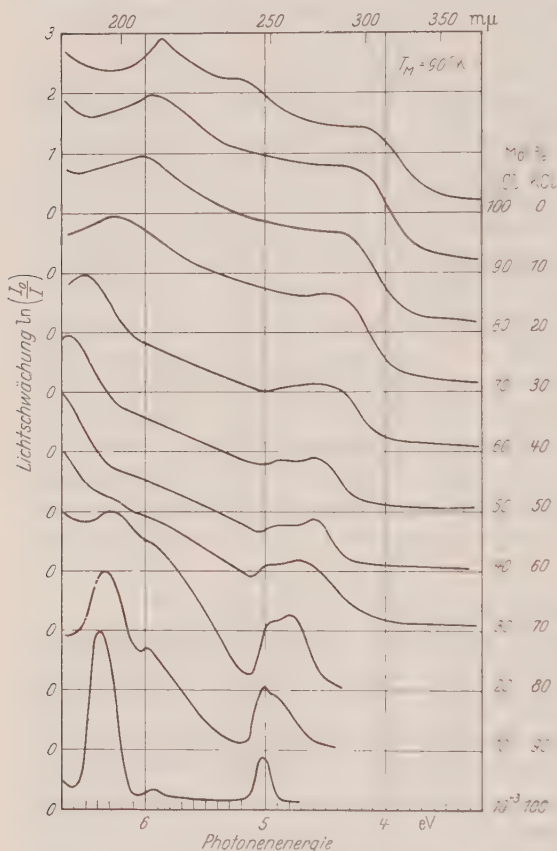


Fig. 5. Absorption von TiCl-KCl-Schichten verschiedener Zusammensetzung. Variation um jeweils 10 Mol-%. Aufgedampft bei $T_0 = 90^\circ\text{K}$, gemessen bei $T_M = 90^\circ\text{K}$. Unterste Kurve: Absorption des KCl:Ti-Phosphors bei $T_M = 90^\circ\text{K}$

Aufdampftemperatur erhält man ein Spektrum, das dem des normal kristallisierten TiCl ähnlich ist.

Die Fig. 7 zeigt die Absorption von Schichten der Zusammensetzung 90 Mol-% TiCl und 10 Mol-% KCl unter Variation der Aufdampftemperatur. Die Kurve im mittleren Teilbild ist verschieden sowohl von der Kurve im oberen Teilbild wie von beiden Kurven im unteren Teilbild. Dieses Spektrum ist also nicht der Absorption von amorphem TiCl ähnlich, weist aber auch noch keine Anzeichen einer Entmischung auf.

abhängig von der Aufwärmtemperatur T_A . Es ist möglich, daß in diesem Konzentrationsbereich bei $T_0 = 90^\circ\text{K}$ keine Mischkristalle entstanden sind. Daher wird für Schichten mit einem hohen Gehalt an TiCl in Fig. 6 bis 8 die Abhängigkeit der Absorption von der Aufdampftemperatur T_0 untersucht.

Die Fig. 6 zeigt die Spektren von Schichten aus reinem TiCl, die bei zwei verschiedenen Aufdampftemperaturen hergestellt worden sind. Die Kurve im oberen Teilbild unterscheidet sich von der Absorption des amorphen TiCl, wie sie ZINNGREBE⁵ gemessen hat, durch bessere Ausprägung des kurzwelligen Maximums (III') und durch das Auftreten einer weiteren Bande (II'). Bei der höheren

Ein ganz ähnliches Verhalten findet man in Fig. 8 für die Zusammensetzung 70 Mol-% TlCl und 30 Mol-% KCl . Auch hier ist das Spektrum im mittleren Teilbild verschieden von beiden Kurven im unteren Teilbild. Also darf man schließen, daß bei dieser Schicht kein Zerfall in die Komponenten erfolgt ist (Pfeile: Lage der Banden des reinen TlCl).

Bei der Aufdampftemperatur $T_0 = 90^\circ\text{K}$ erhält man somit zum Teil Schichten, die möglicherweise amorph sind (Fig. 7 und 8) oder eine nicht näher bekannte Kristallstruktur besitzen (Fig. 6). Für die Diskussion der Bandenverschiebung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung werden deshalb außer den Spektren der Fig. 5 auch diejenigen Kurven aus den Fig. 6 bis 8 verwandt, die der Reihe nach den Aufdampftemperaturen 120°K , 150°K , 235°K entsprechen. Außerdem liegen weitere, hier nicht ausführlich wiedergegebene Messungen vor. Es werden noch die Ergebnisse einer bei 185°K aufgedampften Schicht der Zusammensetzung 80 Mol-% TlCl und 20 Mol-% KCl herangezogen.

Zum Schluß sei der Grenzfall geringer TlCl -Konzentration genauer betrachtet. Die Fig. 9 zeigt die Absorption des KCl:Tl -Phosphors bei verschiedenen Temperaturen T_M . Man erkennt die bereits von HILSCH⁶

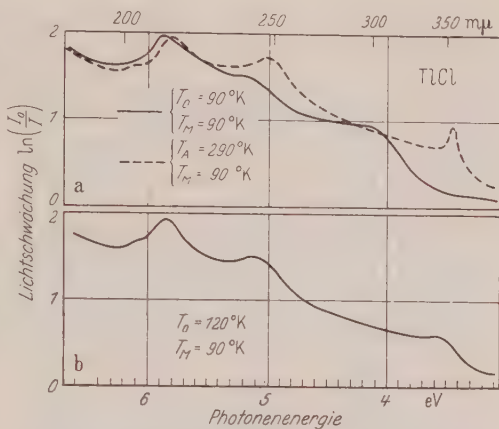


Fig. 6 a u. b. Absorption von Schichten aus reinem TlCl unter Variation der Aufdampftemperatur. a: $T_0 = 90^\circ\text{K}$; vor und nach dem Tempern bei $T_A = 290^\circ\text{K}$ gemessen bei $T_M = 90^\circ\text{K}$. b: $T_0 = 120^\circ\text{K}$, $T_M = 90^\circ\text{K}$

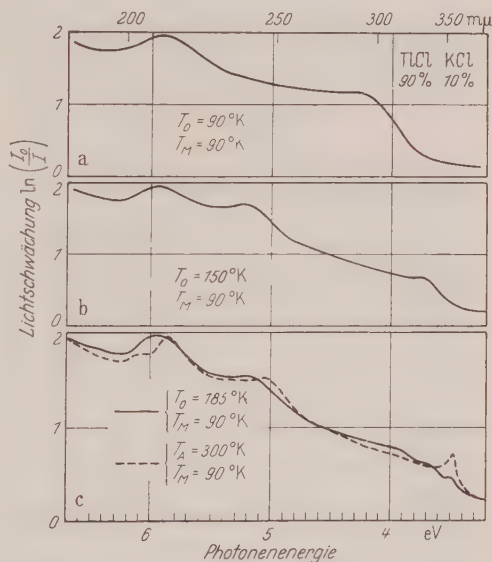


Fig. 7 a-c. Absorption von Schichten der Zusammensetzung 90 Mol-% TlCl und 10 Mol-% KCl unter Variation der Aufdampftemperatur. a: $T_0 = 90^\circ\text{K}$, $T_M = 90^\circ\text{K}$. b: $T_0 = 150^\circ\text{K}$, $T_M = 90^\circ\text{K}$. c: $T_0 = 185^\circ\text{K}$; vor und nach dem Tempern bei $T_A = 300^\circ\text{K}$ gemessen bei $T_M = 90^\circ\text{K}$

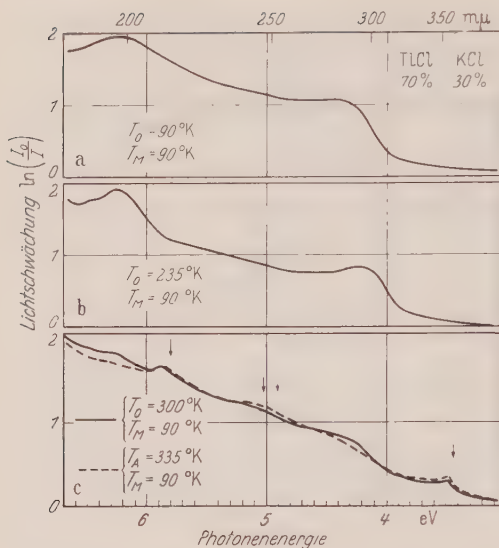


Fig. 8 a-c. Absorption von Schichten der Zusammensetzung 70 Mol-% TlCl und 30 Mol-% KCl unter Variation der Aufdampf-temperatur. a: $T_0 = 90^\circ\text{K}$, $T_M = 90^\circ\text{K}$. b: $T_0 = 235^\circ\text{K}$, $T_M = 90^\circ\text{K}$. c: $T_0 = 300^\circ\text{K}$; vor und nach dem Tempern bei $T_A = 335^\circ\text{K}$ gemessen bei $T_M = 90^\circ\text{K}$

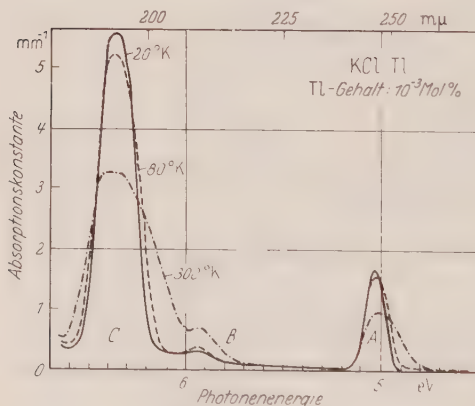


Fig. 9. Absorptionsspektrum des KCl:Tl-Phosphors bei verschiedenen Temperaturen. Absorptionskonstante einer 0,5 mm dicken KCl-Einkristallplatte mit Zusatz von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol-% TlCl bei $T_M = 20^\circ\text{K}$ (—), $T_M = 80^\circ\text{K}$ (---) und $T_M = 300^\circ\text{K}$ (-·-·-). Spektrale Lage der Banden bei $T_M = 20^\circ\text{K}$: 5,03 eV (A-Bande); 5,94 eV (B-Bande); 6,38 eV (C-Bande)

gefundenen drei Maxima A, B und C (Bezeichnung gemäß SEITZ¹⁹). Sie sind bei $T_M = 20^\circ\text{K}$ besonders stark ausgeprägt. Bei höheren Temperaturen erfolgt eine starke Verbreiterung der Banden. Die B-Bande wird bei steigender Temperatur durch die sich ausweitende Flanke der C-Bande angehoben. Der Unterschied zwischen den Meßkurven bei $T_M = 80^\circ\text{K}$ und bei $T_M = 20^\circ\text{K}$ ist gering. Die Banden A und C zeigen bei $T_M = 300^\circ\text{K}$ eine deutliche Asymmetrie, die bei abnehmender Temperatur geringer wird und bei $T_M = 20^\circ\text{K}$ nur noch in der C-Bande erkennbar ist. Diese Messungen decken sich im wesentlichen mit den Ergebnissen von PATTERSON²⁰. Auch die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Halbwertsbreiten der A- und C-Bande stimmen mit den von ihm angegebenen Werten überein.

Der Gehalt an TlCl ist nach KOCH²¹ bestimmt worden; er beträgt $1 \cdot 10^{-3}$ Mol-% TlCl. Der Wirkungsquerschnitt in der A-Bande bei Zimmertemperatur ist nach KOCH²¹ $7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, bei 20°K beträgt dieser

¹⁹ SEITZ, F.: J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938).

²⁰ PATTERSON, D. A.: Pys. Rev. **112**, 296, (1958); **119**, 962 (1960).

²¹ KOCH, W.: Z. Physik **57**, 638 (1929).

Wert $11,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Eine Bestimmung der Schichtdicken im TlCl-KCl -Mischkristallsystem nach TOLANSKY²² ergibt für Schichten, die mindestens 70 Mol-% TlCl enthalten, in der langwelligsten Bande bei tiefen Temperaturen Wirkungsquerschnitte von etwa $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, d.h. also etwa um den Faktor 5 kleinere Werte als in der A-Bande des KCl:Tl -Phosphors.

§ 6. Diskussion der Messungen an TlCl-KCl -Schichten

Hier soll die gegenseitige Zuordnung zwischen den Banden des reinen TlCl und denen des KCl:Tl -Phosphors untersucht werden. ZINNGREBE⁵ hat die empirische Formel von HILSCH und POHL²³ unter Berücksichtigung der Korrektur durch v. HIPPEL²⁴ auf das TlCl angewandt und die kurzwelligen Banden als Elektronenübergänge vom Chlor zum Thallium beschreiben können. Andererseits hat WILLIAMS²⁵ die Hauptbanden des KCl:Tl -Phosphors als Elektronenübergänge im Tl beschrieben; und zwar ordnet er sie folgenden Übergängen zu: $^1S_0 - ^3P_1^0$ (A-Bande) und $^1S_0 - ^1P_1^0$ (C-Bande).

In Fig. 10 ist die spektrale Lage der Banden des Mischsystems TlCl-KCl und deren Verschiebung mit der Änderung der Zusammensetzung aufgetragen. Die als Kreuze markierten Meßpunkte sind den Spektren der Fig. 5, die ausgefüllten Punkte den Fig. 6 bis 8 entnommen. Man erkennt eine deutliche Blauverschiebung der Maxima bei zunehmendem Gehalt an KCl , die überwiegend geradlinig erfolgt. In der unteren Hälfte des Bildes handelt es sich um Spektren von Mischkristallschichten, die sicherlich im NaCl -Typ kristallisiert sind. Allerdings hat PATTERSON²⁰ die Asymmetrie der A- und der C-Bande des Phosphors mit der Annahme gedeutet, daß zwei Arten von TlCl -Zentren vorliegen:

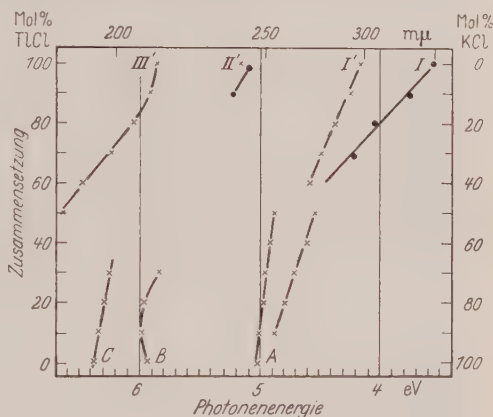


Fig. 10. Verschiebung der Maxima in den Absorptionsspektren des Systems TlCl-KCl unter Variation der Zusammensetzung. \times Lage der Banden aus Fig. 5. Ausgefüllte Meßpunkte: Lage der Banden aus dem jeweils mittleren Teilbild der Fig. 7 und 8, dem unteren der Fig. 6 und dem Spektrum einer bei $T_a = 185^\circ \text{K}$ aufgedampften, bei $T_M = 90^\circ \text{K}$ gemessenen Schicht der Zusammensetzung 80 Mol-% TlCl und 20 Mol-% KCl

²² TOLANSKY, S.: Nature, Lond. **152**, 722 (1943); **153**, 314 (1944). — Phil. Mag. **37**, 390 (1946).

²³ HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **57**, 145 (1929).

²⁴ HIPPEL, A. v.: Z. Physik **101**, 680 (1936).

²⁵ WILLIAMS, F. E.: J. Chem. Phys. **19**, 457 (1951).

solche mit einer Umgebung im NaCl-Typ und solche mit einer Umgebung im CsCl-Typ.

Der gegenseitige Abstand der beiden Komponenten, die diese Asymmetrie der *A*-Bande hervorrufen, nimmt zu mit wachsendem Gehalt an TlCl (Fig. 10). Dabei verändert sich ihr Höhenverhältnis zugunsten der langwelligen Komponente. Die Fortsetzung dieser Doppelbande in den Bereich TlCl -reicher Schichten führt auf die Banden *I* bzw. *I'* des reinen TlCl . Diese Maxima sind also der *A*-Bande des KCl:Tl -Phosphors zuzuordnen. Der Unterschied der Banden *I* und *I'* rührt von der unterschiedlichen Kristallstruktur der bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Schichten her. Da die rechte Gerade auf die Bande *I* führt, stellen die hierzu gehörigen Schichten möglicherweise Mischkristalle im CsCl-Typ dar. Andererseits mögen einige der bei 90 °K aufgedampften Schichten aus diesem Konzentrationsbereich amorph sein. Dies ist inzwischen durch MITTENDORF⁸ bestätigt worden.

Die Bande *III'* verschiebt sich mit abnehmendem TlCl -Gehalt stark zu kurzen Wellen und verschwindet bei der Zusammensetzung 50 Mol-% TlCl und 50 Mol-% KCl aus dem Meßbereich. Man erhält hier die gleichen Meßpunkte sowohl für die bei 90 °K wie für die bei höheren Temperaturen aufgedampften Schichten. Mit der *C*-Bande des KCl:Tl -Phosphors besteht offenbar kein Zusammenhang.

Über die Bande *II'* kann aus Fig. 10 keine direkte Aussage entnommen werden, da sie nur bei ganz geringem Gehalt an KCl beobachtbar ist. Ein Zusammenhang mit den Banden *B* oder *C* des Phosphors ist möglich. Für diese Bande *II'* liefert die von ZINNGREBE⁵ gefundene Dublettaufspaltung eine wesentliche Stütze für ihre Deutung als Elektronenübergang von Chlor zum Thallium.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. R. HILSCH und Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung. Herrn Professor Dr. W. BUCKEL bin ich für viele Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. J. ZEMANN danke ich für eine wertvolle Diskussion.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzsichten

IV. Die Systeme KCl/TlCl und RbCl/TlCl

Von

HORST MITTENDORF

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1961)

Thin films of binary systems KCl/TlCl and RbCl/TlCl are condensated onto a substrate at low temperature (quenching condensation). Debye-Scherrer-Photographs are taken immediately after condensation and during annealing. After condensation at 20 °K the films have a high degree of disorder, under certain conditions the films are forced even in an amorphous state. CsCl-type structure is found at high concentrations of TlCl, the films exhibit NaCl-type structure with increasing concentrations of KCl and RbCl. Diagrams of the frozen-in states of the condensated films are compared to the usual equilibrium diagrams of the binary systems.

§ 1. Einleitung

Mit dieser Arbeit werden die Untersuchungen zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur aufgedampfter Salzsichten fortgesetzt. RÜHL hat Debye-Scherrer-Diagramme an Schichten von Alkalihalogeniden¹ und von Halogeniden der Schwermetalle Cu, Ag und Tl² aufgenommen. Dabei hat sich ergeben, daß die meisten dieser Salze nach der „abschreckenden Kondensation“³ auf einer Unterlage von 20 °K kristallin aber mit hochgradiger Fehlordnung entstehen. Einige Substanzen zeigen unmittelbar nach dem Aufdampfen bei genügend tiefer Temperatur eine amorphe Struktur mit breiten, flüssigkeitsähnlichen Beugungsringen. Dies findet man bei den Jodiden AgJ und CuJ sowie den Halogeniden des Thalliums. Wie RÜHL bemerkt hat, begünstigt starke Polarisation die Entstehung von Störungen bei der Kondensation, was sogar zum amorphen Aufbau der Schichten führen kann.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat QUEISSER⁴ am Beispiel von binären Alkalihalogenidsystemen systematisch untersucht, welche Strukturen sich ergeben, wenn zwei Stoffe gleichzeitig bei tiefer Temperatur kondensiert werden. Bei NaCl/KCl-Schichten findet man auch

¹ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956) (Teil I dieser Untersuchungen).

² RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 605 (1956) (Teil II).

³ HILSCH, R., e W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. **7**, Suppl. **2**, 480 (1958).

⁴ QUEISSER, H.-J.: Z. Physik **152**, 507 (1958) (Teil III).

bei tiefen Kondensationstemperaturen Mischkristallbildung; allerdings ist das Gitter um so stärker gestört, je niedriger die Kondensationstemperatur liegt. Auch bei den in verschiedenen kubischen Gittertypen kristallisierenden Salzen KCl und CsCl entstehen bei genügend hoher Kondensationstemperatur Mischkristalle im NaCl-Typ bis zu einer Zusammensetzung von etwa 10 Mol-% KCl und 90 Mol-% CsCl. Für noch höhere Anteile CsCl findet man eine teilweise Ausscheidung. Bei genügend tiefer Aufdampftemperatur verschwinden jedoch die Interferenzen, man erhält „amorphe“ Zustände. Bei den nicht mehr mischbaren Partnern NaCl und CsCl bildet sich bei geeigneten Zusammensetzungen und Kondensationstemperaturen eine Zwischenphase — CsCl im NaCl-Typ. — QUEISSER hat Diagramme für die eingefrorenen Zustände der Aufdampfschichten angegeben und diese mit üblichen Gleichgewichtsdiagrammen verglichen.

Die vorliegende Arbeit setzt diese Untersuchungen fort an den binären Systemen KCl/TlCl und RbCl/TlCl. Dabei soll geprüft werden, ob auch TlCl mit seiner hohen Polarisierung und seinem großen homöopolaren Bindungsanteil Mischkristalle mit Alkalihalogeniden von rein heteropolarer Bindung und anderer kubischer Gitterstruktur bildet. Weiter interessiert die Frage, welcher Gittertypus bei einer möglichen Mischkristallbildung vorherrscht und ob hierfür das Verhältnis der Ionenradien eine Rolle spielt. Daher wird ein System mit sehr ähnlichen Ionenradien (Rb^+ : 1,48 Å) gewählt und eines, bei dem sich die Ionenradien stärker unterscheiden (K^+ : 1,33 Å; Tl^+ : 1,44 Å).

Im folgenden seien ältere Arbeiten über die interessierenden Salze kurz zusammengefaßt. Das System KCl/TlCl ist bereits vielfach untersucht worden. Während nach thermischen Analysen^{5,6} und Messungen des Reststrahlenspektrums⁷ eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorliegen soll, besagt eine neuere Mitteilung von BERGMANN⁸, daß zwei Äste der Liquiduskurve mit einem Eutektikum bei 7,5 Mol-% KCl existieren. Röntgenanalysen sind bisher nur an erstarrten Schmelzen vorgenommen worden. Je nach der Vorbehandlung findet man im festen Zustand eine mehr oder weniger große Löslichkeit der beiden Salze ineinander^{9,10}. Nach RUNCIMAN und STEWARD¹⁰ können noch 15 %

⁵ SANDONNINI, C., e P.C. AUREGGI: Atti Reale Accad. Lincei Rend. (5) **20**, II, 591 (1911).

⁶ SANDONNINI, C.: Gazz. chim. ital. **44**, 308 (1914).

⁷ KRÜGER, F., O. REINKOBER u. E. KOCH-HOLM: Ann. Phys. (4), **85**, 110 (1928).

⁸ BERGMANN, A.G.: Protokoly Zasedanij Otdela Chim. Russ. fiz.-chim. Obščestva **59**, 57 (1927). Zit. nach E.M. TSCHERNOMORDIK, Ž. obščej Chim. **4**, 460 (1934), und A.P. ROSTKOWSKI, J. Russ. Ges. (chem.) **61**, 89 (1929).

⁹ BRAUER, G., u. R. MÜLLER: Z. anorg. allg. Chem. **279**, 138 (1955).

¹⁰ RUNCIMAN, W.A., and E.G. STEWARD: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 484 (1953).

TlCl von KCl auf diese Weise aufgenommen werden. In einer detaillierten Röntgenstrukturuntersuchung zeigen diese Autoren, daß die Änderung der Gitterkonstanten des Mischkristalls sehr genau der Vegard'schen Regel folgt und daß auf Grund sorgfältiger Intensitätsmessungen eine der Zusammensetzung entsprechende statistische Besetzung der K^+ -Ionenplätze durch die Tl^+ -Ionen angenommen werden muß. Durch Anwendung sehr hoher Drucke haben SLATER¹¹ und BRIDGMAN¹² versucht, Salze, die normalerweise im NaCl-Typ kristallisieren, in den CsCl-Typ überzuführen. Der Beweis, daß die bei hohen Drucken beobachteten Modifikationsänderungen auf diesen Wechsel des Gittertyps zurückzuführen sind, ist jedoch nicht beim KCl, sondern nur beim RbJ von JACOBS¹³ röntgenographisch erbracht worden.

Durch Aufdampfen auf eine im NaCl-Typ kristallisierte Unterlage haben SCHULZ¹⁴ und später LÜDEMANN¹⁵ gezeigt, daß TlCl unter bestimmten Bedingungen im NaCl-Typ der Unterlage aufwächst. In einer kürzlich fertiggestellten Arbeit hat BEST¹⁶ die optische Absorption aufgedampfter KCl/TlCl-Schichten untersucht. Für den Bereich 50 bis 100 % KCl wird eine Mischkristallbildung vermutet, während für Zusammensetzungen mit geringerem KCl-Gehalt keine einfachen Aussagen möglich sind.

Beim System RbCl/TlCl wird nach den erwähnten älteren thermischen Analysen^{5,6} ebenfalls eine lückenlose Reihe von Mischkristallen gefunden. Durch Druckversuche hat BRIDGMAN¹⁷ auch bei den Rubidiumhalogeniden eine Modifikationsänderung gefunden, die von WAGNER und LIPPERT¹⁹ als Übergang in den CsCl-Gittertyp erkannt worden ist. Diese Autoren dampfen bei 83 °K RbCl auf eine TlCl-Unterlage auf und beweisen mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen, daß RbCl im CsCl-Typ der Unterlage aufwächst und sich erst bei höheren Temperaturen in sein normales Gitter umwandelt.

§ 2. Experimentelles

Für die Messungen wird die von RÜHL²⁰ beschriebene Tieftemperaturkamera für Debye-Scherrer-Aufnahmen benutzt. Der Kälteteil entspricht den im hiesigen Institut gebrauchten Kühltöpfen. Der heraus-

¹¹ SLATER, C.: Phys. Rev. **23**, 488 (1924).

¹² BRIDGMAN, W.: Phys. Rev. **48**, 893 (1935).

¹³ JACOBS, ROBERT B.: Phys. Rev. **54**, 325 (1938).

¹⁴ SCHULZ, L. G.: Acta crystallogr. **4**, 487 (1951).

¹⁵ LÜDEMANN, H.: Z. Naturforsch. **12a**, 226 (1957).

¹⁶ BEST, K.-J.: Z. Physik **163**, 309 (1961).

¹⁷ BRIDGMAN, P. W.: Z. Kristallogr. **67**, 363 (1928). Bei RbBr und RbJ hat auch SLATER¹⁸ die Modifikationsänderung bei hohem Druck beobachtet.

¹⁸ SLATER, J. C.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **61**, 135 (1926).

¹⁹ WAGNER, G., u. L. LIPPERT: Z. phys. Chem., Abt. B **33**, 297 (1936).

²⁰ RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

nehmbare Einsatz besitzt einen zentralen Behälter für flüssigen Wasserstoff, der von einem konzentrischen Gefäß für flüssigen Sauerstoff umgeben ist. An den Boden des H_2 -Tanks wird ein bügelförmiger Präparathalter aus Kupfer angeschraubt. In seine beiden Schenkel wird eine 3 bis 4 mm breite und 10 bis 15 μ dicke Al-Folie fest eingeklemmt. Auf diese Folie trifft der von einem Wolframband kommende Dampfstrahl nahezu senkrecht. Der obere der beiden Schenkel ist beweglich in Richtung der Achse des Kryostaten. Eine Bronzefeder sorgt dafür, daß die Al-Folie auch bei höheren Temperaturen stets gespannt und eben ist. So wird erreicht, daß das dem Röntgenaufnahmeverfahren zugrunde liegende Fokussierungsprinzip von BRAGG²¹ und BRENTANO²² für ein polykristallines, plattenförmiges Präparat stets anwendbar bleibt. Auf guten Wärmekontakt, insbesondere guten Wärmeübergang zu der Schichtträgerfolie selbst wird geachtet.

Diese hat eine Neigung von etwa 15° gegen die Einfallsrichtung des Primärbündels. Daher darf man in einem Winkelbereich von 10 bis 20 Braggschen Winkelgraden eine ausreichende Fokussierung erwarten. Bei den meisten Messungen wird eine Spaltbreite von 0,2 mm (bei 0,8 mm Höhe) benutzt, was zu einer Halbwertsbreite der Al-Linien von etwa 0,2 Braggschen Graden führt. Der eingelegte Film besteht aus zwei Hälften, auf denen je sieben Aufnahmen gemacht werden können. Benutzt wird doppelseitig begossener Superdoneofilm und $Cu K_\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,539 \text{ \AA}$) von 25 kV und 35 mA Röhrenstrom. Die Belichtungszeit beträgt meist 45 min.

Die Temperatur wird mit einem am Folienträger befestigten Thermolement gemessen. Aufgenommen werden die Röntgendiagramme bei 20 oder 90 °K. Nach dem Tempern wird die Schicht zur Aufnahme wieder auf 90 °K abgekühlt.

Die verwendeten Substanzen stammen von der Firma Merck oder sind Teilstücke von im hiesigen Institut gezogenen Einkristallen. Nach der Wägung werden die Salze an Luft zusammengeschmolzen und anschließend durch Ausgießen auf eine Glasplatte abgeschreckt. Vorher ist in dem flüssigen Alkalihalogenid die abgewogene Menge Thalliumchlorid als Pulver aufgelöst worden. Hierbei ändert sich die Zusammensetzung, weil sehr viel mehr Thalliumchlorid als Kalium- oder Rubidiumchlorid verdampft. Um diese Verluste zu kontrollieren, wird angenommen, daß das niedrigere Gewicht des Schmelzkuchens im Vergleich zum Gewicht der Ausgangssubstanzen allein auf verdampftes Thalliumchlorid zurückzuführen ist. Die sich damit ergebende andere Zusammensetzung wird berechnet und mit der gewünschten verglichen. Der Unter-

²¹ BRAGG, W. H.: Proc. Phys. Soc. Lond. **33**, 222 (1921).

²² BRENTANO, J.: Proc. Phys. Soc. Lond. **37**, 184 (1925).

schied ist meist sehr gering. Für die Messung werden nur Substanzgemische benutzt, deren Zusammensetzung um weniger als 1 Mol-% von dem Sollwert abweicht.

Um trotz der Fraktionierung beim Verdampfen des Substanzgemisches ein homogenes Kondensat zu erreichen, werden nach dem Vorschlag von FISCHER²³ nur kleine Portionen des Gemenges nacheinander vollständig verdampft. Diese Portionen müssen so klein gewählt werden, daß bei jedem Aufdampfvorgang nur eine Schicht von etwa 10 Å Dicke entsteht. Da aber für die Röntgenstrukturanalyse Schichtdicken von mindestens 1000 Å benötigt werden, muß jede zur Untersuchung gelangende Schicht in mindestens 100 einzelnen Aufdampfvorgängen hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird der vorher hergestellte Schmelzkuchen aus den beiden Salzen pulverisiert und in ein Rohr gefüllt, das innen mit einem Gewinde versehen ist. Beim Drehen des Rohres läuft das Pulver nach vorn und wird so in kleinen Anteilen auf ein Wolframband gestreut, von wo aus es verdampft wird. Die Größe jeder zur Verdampfung gelangenden Portion läßt sich durch die Breite des Wolframbandes einstellen. Beim Aufdampfen jeder Teilschicht darf die Temperatur des Bandes nur langsam gesteigert werden, um ein Verspritzen der Substanz zu verhindern. Die mittlere Schichtdicke wird durch Wägung bestimmt. Sie liegt meist zwischen 1000 und 2000 Å.

Das Vakuum ist während des etwa 30 min dauernden Aufdampfvorganges besser als $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sogar besser als 10^{-6} Torr. Die während des Aufdampfens unvermeidlich auf der Schicht kondensierenden Fremdgase wirken sich jedoch kaum störend aus; denn absichtlich bei schlechterem Vakuum (10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr) hergestellte Schichten zeigen kein merkbar anderes Verhalten als die bei gutem Vakuum kondensierten.

§ 3. Meßergebnisse

Zunächst wollen wir an Hand der folgenden Tabelle überlegen (Tabelle 1), welche Typen von Mischkristallen bei den Systemen KCl/TlCl und RbCl/TlCl möglich sein könnten. Die Gitterkonstanten der erzwungenen Strukturen sind unter Annahme der Konstanz der Ionenradien berechnet worden. Beim RbCl ist die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte recht gut, während sich beim TlCl eine stärkere Abweichung findet, bedingt durch den hohen homöopolaren Bindungsanteil. Auf Grund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten a sind in den zu untersuchenden Systemen alle vier Mischkristallreihen denkbar; allerdings wird sich eine merkbare Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung (ohne Rückstrahlaufnahmen)

²³ FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

Tabelle 1. *Gitterkonstanten a von KCl, RbCl und TlCl*

Salz	normale Struktur		erzwungene Struktur			
	a [Å]	Gittertyp	a [Å]		Gittertyp	
			berechnet	gemessen		
TlCl	3,83	CsCl	6,64	6,30 (SCHULZ ¹⁴)	NaCl	
KCl	6,28	NaCl	3,63	—	CsCl	
RbCl	6,54	NaCl	3,78	3,74 (WAGNER und LIPPERT ¹⁹)	CsCl	

nur in den Fällen RbCl/TlCl in NaCl-Struktur und eventuell KCl/TlCl in CsCl-Struktur nachweisen lassen.

a) **Das System KCl/TlCl.** Fig. 1 zeigt Ausschnitte von Debye-Scherrer-Aufnahmen an einer KCl/TlCl-Schicht. Nach der Kondensation

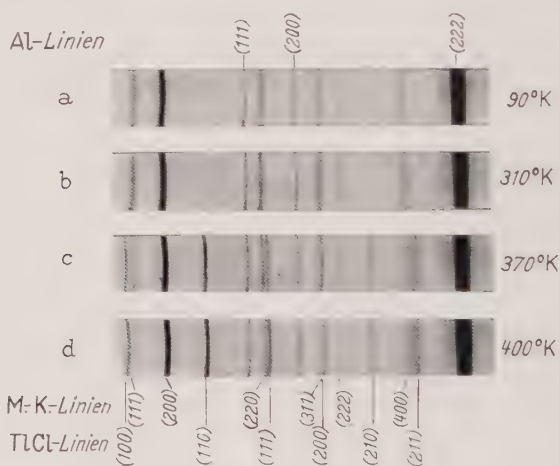


Fig. 1. Ausschnitte aus Debye-Scherrer-Diagrammen einer Schicht aus 50 Mol-% KCl + 50 Mol-% TlCl. Kondensationstemperatur $T_0 = 90^\circ\text{K}$. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen die höchste Temperung

bei 90°K erkennt man neben den Linien der Al-Unterlage einige Linien des Mischkristalls. Auch nach der Temperung bis 310°K (Fig. 1b) ändert sich an diesem Bilde nichts, jedoch erscheinen nach dem Aufwärmen bis 370°K einige Linien des TlCl. Nach dem Tempern auf 400°K sind die TlCl-Linien noch intensiver geworden, während die Mischkristallinterferenzen [insbesondere die (111)-Linie] sich abgeschwächt haben. Dieses Verhalten findet man auch bei anderen Zusammensetzungen: bei genügend hoher Kondensationstemperatur entsteht ein Mischkristall, der bei höheren Temperaturen teilweise in seine Komponenten zerfällt.

Bei wesentlich tieferen Kondensationstemperaturen findet man etwas Neues. Fig. 2 zeigt unmittelbar nach der Kondensation bei 20 °K überhaupt keine Linien (außer denen der Al-Unterlage). Dagegen erscheinen nach dem Tempern auf 185 °K mehrere scharfe Mischkristallinterferenzen. Bei höheren Temperaturen bemerkt man wieder den vorher geschilderten teilweisen Zerfall in die Komponenten (c). Unter geeigneten Bedingungen entsteht also eine amorphe Struktur, die äußerst breite, flüssigkeitsähnliche Interferenzen liefert, die hier kaum noch nachzuweisen sind.

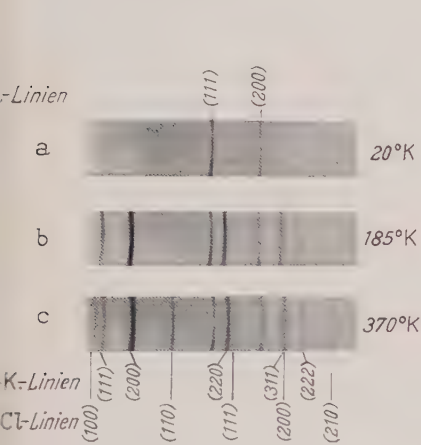


Fig. 2. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 40% KCl + 60% TiCl. $T_0 = 20^\circ\text{K}$

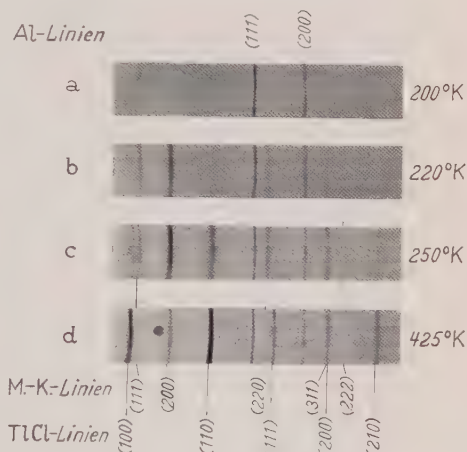


Fig. 3. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 30% KCl + 70% TiCl. $T_0 = 20^\circ\text{K}$

Eine weitergehende Untersuchung zeigt, daß die oben beschriebenen Ergebnisse in dem Bereich von 0 bis etwa 30% KCl nicht mehr vorhanden sind. Wir betrachten jetzt die Aufnahme einer Schicht mit 30 Mol-% KCl und 70 Mol-% TiCl (Fig. 3). Unmittelbar nach der Kondensation bei 20 °K findet man nur die breiten Interferenzen der amorphen Struktur, die auch bei 200 °K noch zu sehen sind (a). Dagegen bemerkt man nach dem Aufwärmen bis 220 °K scharfe Interferenzen des Mischkristalls und daneben schwache Reflexe von TiCl. Zwischen 200 und 220 °K hat also eine „spontane“ Kristallisation stattgefunden. Wir erkennen jedoch außerdem, daß sich bei der betrachteten Zusammensetzung ein Teil des TiCl bereits unmittelbar mit der Kristallisation des Mischkristalls ausscheidet. Beim weiteren Tempern (c und d) auf 250 und 420 °K findet man dann eine für diese Zusammensetzung typische Intensitätsverschiebung zwischen den Linien des Mischkristalls und den Reflexen des TiCl.

Photometerkurven von Aufnahmen einer Schicht derselben Zusammensetzung zeigen diese Erscheinung noch deutlicher (Fig. 4). Bei

20 °K findet man nur die amorphen Schwärzungsbereiche. Bei 200 °K hat in diesem Falle bereits die Kristallisation stattgefunden. Neben den Mischkristall-Linien sieht man die (110)- und die (111)-Interferenz des

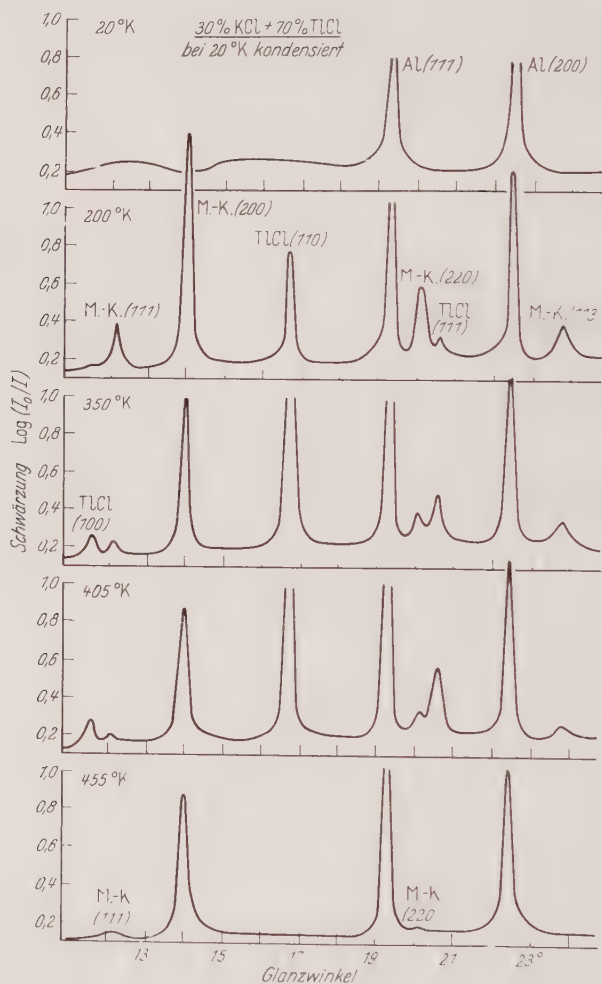


Fig. 4. Schwärzungskurven von Debye-Scherrer-Aufnahmen einer Schicht aus 30% KCl + 70% TiCl

reinen TiCl in CsCl-Struktur. Auch nach dem Tempern auf 250 °K hat sich an diesem Bilde nichts geändert, dagegen haben sich nach Aufwärmen auf 350 °K die TiCl-Linien bedeutend verstärkt [die (100)-Interferenz wird erstmalig sichtbar]; die Mischkristall-Linien dagegen sind wesentlich schwächer geworden. Die weitere Aufwärmung bis 405 °K zeigt diese Erscheinungen noch sehr viel deutlicher. Nach dem Tempern

auf 455 °K sind die Linien des Mischkristalls [insbesondere die (111)-Linie] sehr schwach geworden, während die TiCl-Interferenzen ganz verschwunden sind. Das beruht darauf, daß das TiCl bei dieser Temperatur bereits verdampft ist. Durch eine Probeaufnahme an reinem TiCl ist festgestellt worden, daß dieses zwischen 440 und 480 °K von der Unterlage abdampft.

Wir kommen nun zur Beantwortung der Frage nach der Natur des entstehenden Mischkristalls. Eine Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung kann nicht festgestellt werden. Man findet stets die Gitterkonstante des reinen KCl in NaCl-Struktur. Nach den Erörterungen zu Beginn dieses Abschnitts kann jedoch kein Zweifel daran bestehen, daß es sich um einen Mischkristall aus KCl und TiCl im NaCl-Typ handelt. Eine Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung dürfte nur mit Rückstrahlaufnahmen nachweisbar sein. Wir können jedoch die obige Behauptung beweisen, indem wir Intensitätsbetrachtungen zu Hilfe ziehen.

Die Intensität eines reflektierten Röntgenstrahls läßt sich bis auf einen Proportionalitätsfaktor nach der bekannten Formel

$$I \sim H L |S|^2$$

berechnen. Dabei ist H die Flächenhäufigkeitszahl der zu dem Indextripel (hkl) gehörenden Ebenen, L der Lorentz-Polarisationsfaktor und S der Strukturfaktor. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit der Atomformfaktoren A und B , so erhält man für den NaCl-Gittertyp den Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S &= 0, & \text{wenn } h, k, l \text{ gemischt,} \\ S &= 4(A + B), & \text{wenn alle } h, k, l \text{ gerade und} \\ S &= 4(A - B), & \text{wenn alle } h, k, l \text{ ungerade sind.} \end{aligned}$$

Beim KCl, wo die Atomformfaktoren von K^+ und Cl^- nahezu gleich sind, werden die Reflexe mit ungeraden h, k, l sehr viel schwächer als die mit geraden h, k, l . Ersetzt man jetzt einen Teil der K^+ -Ionen (der Zusammensetzung entsprechend) durch Ti^- -Ionen, die ein sehr viel größeres Streuvermögen haben, so wird einerseits die Intensität allgemein bedeutend ansteigen, andererseits wird die (auf einen geradzahligen Reflex bezogene) Intensität der ungeradzahligen Reflexe stark anwachsen.

Dieses Verhalten ist in der folgenden Tabelle aufgezeigt (Tabelle 2). Für verschiedene Gehalte an TiCl sind die berechneten und die gemessenen Intensitäten einiger Linien zusammengestellt. Bezugseinheit ist die (220)-Interferenz. Benutzt wird ein Atomfaktor, der sich durch lineare

Kombination der Atomformfaktoren von K^+ und Tl^{24} errechnet (Tl^+ hat nahezu dasselbe Streuvermögen wie Tl). Die durch das Aufnahmeverfahren bedingte zu starke Abnahme der Intensität nach größeren Glanzwinkeln hin erweist sich in dem betrachteten Winkelbereich als vernachlässigbar, wie mehrere Intensitätsmessungen an $TlCl$ zeigen, das sich wegen seines hohen Streuvermögens auch bei großen Winkeln noch gut untersuchen läßt. Da bei den in Frage kommenden geringen Schwärzungen die Intensität der Röntgenstrahlen den photographischen

Tabelle 2. Intensitäten einiger Linien des Mischkristalls $KCl/TlCl$, bezogen auf die (220)-Interferenz

(hkl) gerade	Mol-% KCl	Intensitäten		(hkl) ungerade	Mol-% KCl	Intensitäten	
		berechnet	gemessen			berechnet	gemessen
(200)	30	1,350	(3,0)	(111)	30	0,965	0,9
	40	1,365	(1,8)		40	0,814	0,7
	50	1,380	1,3		50	0,747	0,7
	60	1,400	—		60	0,597	—
	70	1,420	(2,2)		70	0,464	0,5
	80	1,508	—		80	0,304	—
	90	1,470	1,3		90	0,131	0,1
	100	1,422	1,2		100	0,010	$\ll 0,1$
(222)	30	0,353	0,2	(311)	30	0,524	0,6
	40	0,353	0,3		40	0,470	0,5
	50	0,352	0,4		50	0,395	0,4
	60	0,351	—		60	0,338	—
	70	0,351	0,4		70	0,254	0,3
	80	0,347	—		80	0,169	—
	90	0,338	0,4		90	0,077	0,1
	100	0,308	0,3		100	0,007	$\ll 0,1$

Schwärzungen noch sehr genau proportional ist, werden die gemessenen Werte der Intensitäten aus Photometerkurven ermittelt. Der Wert bei 30% KCl ist nicht ganz zuverlässig, da sich ja bereits ein Teil des $TlCl$ ausgeschieden hat. Die verstärkte Intensität der (200)-Interferenzen bei einigen Aufnahmen beruht auf einer Wachstextur. Im allgemeinen aber ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten recht gut. Es handelt sich hier also um einen echten Substitutionsmischkristall mit statistischer Verteilung der Tl^+ -Ionen.

Auf Grund der Berechnungen läßt sich jetzt auch die Fig. 4 verstehen. Insbesondere läßt sich aus der Intensität der (111)-Interferenz des Mischkristalls bei 455 °K abschätzen, daß der Mischkristall auch jetzt noch etwa 10 bis 20 Mol-% $TlCl$ enthält.

²⁴ Atomformfaktoren aus: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, S. 571. Berlin: Gebr. Borntraeger 1935.

Für höhere Zusätze an TiCl sind die Meßergebnisse nicht so leicht zu interpretieren. Fig. 5 zeigt Ausschnitte aus Debye-Scherrer-Aufnahmen einer Schicht von 20% KCl und 80% TiCl . Bei 20 °K aufgedampft, entsteht die Schicht amorph (a). Erst nach dem Tempern auf 150 °K tauchen die Linien des TiCl in CsCl -Struktur auf. Daran ändert sich auch nach dem Aufwärmen auf 270 °K nichts (Fig. 5 b). Bei 435 °K findet man dagegen zusätzlich die (200)-Linie des reinen KCl , ohne daß sich Intensität oder Lage der TiCl -Linien wesentlich ändern (c).

Sollte sich ein Mischkristall in CsCl -Struktur gebildet haben, so wäre bei dem geringen Zusatz an KCl die Gitterkonstantenänderung nicht nachweisbar. Aber auch Intensitätsberechnungen führen hier nicht zum Ziel, da es sehr wenig ausmacht, wenn ein geringer Teil der stark streuenden Ti^+ -Ionen durch die schwach streuenden K^+ -Ionen ersetzt wird. Es ist daher nicht möglich, sicher zu entscheiden, ob hier ein Mischkristall vorliegt.

Nur ein Analogieschluß sei angeführt. RÜHL² hat gezeigt, wie eine TiCl -Schicht mit 10 Mol-% NaCl einen weiten Kristallisationsbereich aufweist. Dort wird das NaCl nicht in das TiCl -Gitter eingebaut, sondern behindert als Verunreinigung die Kristallisation. Eine Behinderung der Kristallisation tritt bei KCl -Zusatz dagegen nicht auf. Wir dürfen daher annehmen, daß sich bei etwa 150 °K ein Mischkristall in CsCl -Struktur bildet, der dann bei höherer Temperatur teilweise in seine Komponenten zerfällt. Die zu starke Intensität der (110)-Interferenz des TiCl beruht auf einer Wachstextur. Schichten mit nur 10% KCl -Zusatz zeigen auch bei höherer Temperatur keine KCl -Linien mehr. Das ist zu erwarten, weil sich auch in der erstarrten Schmelze von TiCl fast 10% KCl lösen können.

Abschließend soll versucht werden, die Ergebnisse der Messungen in einem Diagramm schematisch zusammenzufassen. In Fig. 6 ist für tiefe Temperaturen bei mittleren KCl -Konzentrationen der amorphe Zustandsbereich angedeutet. Ein bereits früher gebrachtes Beispiel (Fig. 2) mit 40% KCl soll den typischen Tempverlauf in diesem Konzentrationsgebiet wiedergeben. Bei 20 °K amorph entstanden, kristallisiert diese Schicht spontan bei etwa 170 °K in einen Mischkristall

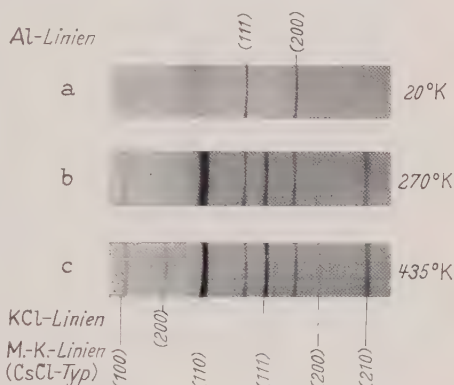


Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 20% KCl + 80% TiCl . $T_0 = 20$ °K

(NaCl-Typ) und scheidet dann bei etwa 310 °K einen Teil des TlCl aus dem Gitter aus. Zwischen 20 und 30% KCl liegt ein Bereich Z, in dem bei den Mischkristallen beide Gittertypen möglich sind. Für noch geringere KCl-Konzentrationen bildet sich wahrscheinlich ein Mischkristall im CsCl-Typ, der bei höheren Temperaturen einen Teil des KCl aus dem Gitter ausscheidet. Da nach den voranstehenden Erläuterungen diese

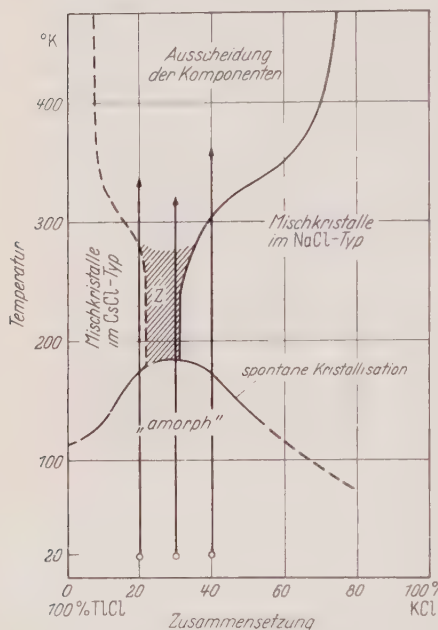


Fig. 6. Schematisches Diagramm der durch Kondensieren und Tempern erreichbaren Strukturen von KCl/TlCl-Schichten. Kondensation ist mit einem Kreis, Temperung mit vertikalen Pfeilen eingezeichnet

höherer Kondensationstemperatur (250 °K) ist der amorphe Bereich natürlich nicht mehr vorhanden; das Zwischengebiet liegt jetzt ganz links. Hier findet man bis 20% KCl noch Mischkristalle im NaCl-Typ, die bei höherer Temperatur nur sehr wenig TlCl ausscheiden.

Deutung nicht ganz sicher ist, wurde die entsprechende Zustands-grenze gestrichelt eingezeichnet. Für hohe Prozentsätze KCl (etwa 80% KCl und 20% TlCl) findet man keine amorphe Struktur mehr, sondern gestörte Mischkristalle, bei denen mit höherer Temperatur die Gitterfehler stetig ausheilen. Hier wird auch bei hoher Temperatur kein TlCl mehr ausgeschieden. Der Übergang vom amorphen Bereich zu den gestörten Mischkristallen ist fließend.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß das gezeichnete Zustandsdiagramm nur für die feste Kondensationstemperatur 20 °K gültig ist. Bei 90 °K Aufdampf-temperatur findet man jedoch noch ein sehr ähnliches Verhalten, allerdings ist der amorphe Bereich fast ganz verschwunden. Das „Zwischengebiet“ Z hat sich etwas nach links verschoben. Bei noch

b) Das System RbCl/TlCl. Fig. 7 zeigt Ausschnitte aus Debye-Scherrer-Aufnahmen einer Schicht mit 50% RbCl-Gehalt. Bei 20 °K aufgedampft, entsteht die Schicht amorph (a). Auch nach dem Tempern bis 150 °K ändert sich hieran nichts, dagegen sind nach dem Aufwärmen auf 240 °K mehrere scharfe Interferenzen entstanden (b). Nach weiterem Tempern beginnt zwischen 320 und 360 °K die Ausscheidung von TlCl, die bei 400 °K zu deutlich sichtbaren Interferenzen des TlCl

führt (c). Bei 450 °K endlich ist der größte Teil des TiCl bereits verdampft; es bleiben die etwas in ihrer Intensität geschwächten Linien des Mischkristalls (d).

Ein ähnliches Verhalten findet man für alle Zusammensetzungen mit mehr als etwa 40% RbCl . Die Linienlagen der Mischkristallinterferenzen fallen fast mit denen des reinen RbCl zusammen. Im Zusammenhang mit den vorher gemachten Erläuterungen über die Gitterkonstanten wird man hier einen Mischkristall im NaCl -Typ erwarten. Für einen solchen Mischkristall spricht auch der beobachtete Verlauf der Intensitäten mit der Konzentration.

Die Gitterkonstantenänderungen sind jedoch jetzt groß genug, um meßtechnischerfaßt werden zu können. Es werden bei der Auswertung nur die Linien (220), (113) und (222) benutzt, und es wird ihr Abstand von den naheliegenden Al-Linien (111) und (200) mittels Photometerkurven (Vergrößerung: 1 Braggscher Winkelgrad = 5 cm) ermittelt. Mit Korrektur durch thermische Ausdehnung²⁵ wird die absolute Lage der Al-Interferenzen bestimmt. Danach wird die Lage der Mischkristall-Interferenzen festgelegt, wobei noch eine Korrektur angebracht wird nach Maßgabe der Abweichung des gemessenen Abstandes der Al-Linien von den berechneten. Die Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration. Außer den gemessenen Werten sind noch zwei Werte eingetragen, nämlich die von SCHULZ¹⁴ gemessene Gitterkonstante von reinem TiCl im NaCl -Struktur mit Korrektur für thermische Ausdehnung²⁶, sowie die Gitterkonstante von reinem RbCl ²⁷, ebenfalls mit Korrektur für thermische Ausdehnung²⁸. Die Kurve ist recht gut auf die Gitterkonstante für TiCl zu extrapolieren.

An Hand der in Fig. 9 dargestellten Photometerkurven der bereits behandelten Messung mit 50% RbCl soll der teilweise Zerfall des

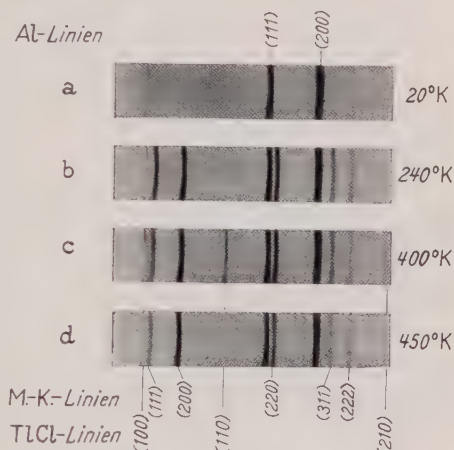


Fig. 7. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 50% RbCl + 50% TiCl . $T_0 = 20^\circ \text{K}$

²⁵ LINDEMANN, CH. L.: Physik Z. **12**, 1197 (1911).

²⁶ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 38/2, S. 258. Berlin 1940.

²⁷ EWALD, P. P., u. C. HERMANN: Strukturbericht (1913 bis 1928). Z. Kristallogr., Erg.-Bd., S. 73.

²⁸ HENGLEIN, F. A., u. G. HÄHNEL: Z. phys. Chem. **117**, 291 (1925).

Mischkristalls noch etwas näher untersucht werden. Bei 240 °K findet man noch keine Ausscheidung des TiCl . Diese ist bei 450 °K erfolgt, und das vorhandene TiCl ist bereits verdampft. Aus der letzten Photometerkurve läßt sich eine geringe Änderung der Gitterkonstanten erkennen. Die Rechnung und der Vergleich mit Fig. 8 zeigen, daß der Mischkristall bei 450 °K einen Gehalt von $(62 \pm 5)\%$ RbCl aufweist. Man erkennt außerdem eine charakteristische Intensitätsabnahme der Mischkristall-Interferenzen. Im Zusammenhang mit Intensitätsberechnungen (ähnlich wie sie bereits geschildert worden sind) läßt sich abschätzen, daß die Substanz nach der Ausscheidung von TiCl eine RbCl -Konzentration

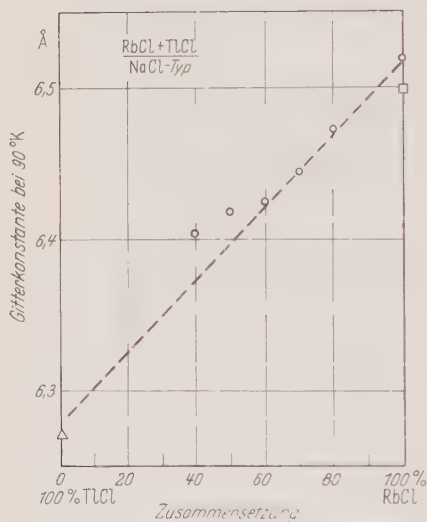


Fig. 8. Gitterkonstanten der Mischkristallreihe RbCl/TiCl im NaCl -Typ. \square reines RbCl und Δ reines TiCl in dünner Schicht nach SCHULZ¹⁴

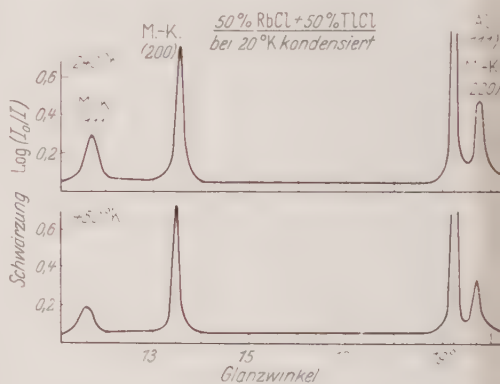


Fig. 9. Schwärzungskurven von Debye-Scherrer-Aufnahmen an der RbCl/TiCl -Schicht der Fig. 7

zwischen 60 und 70% aufweist. So ist auch hier gezeigt, daß sich bei hohen Temperaturen nur ein kleiner Teil des TiCl ausscheidet.

Für zunehmenden TiCl -Gehalt findet man auch hier wieder ein etwa 10 Mol-% breites Zwischengebiet, in dem beide Gittertypen existent sind. Das zeigt die folgende Fig. 10. Aufgedampft bei 90 °K, entsteht die 30% RbCl enthaltende Schicht amorph. Auch nach Aufwärmen bis 160 °K (Fig. 10a) findet man keine Interferenzen, jedoch sind nach der Temperung auf 210 °K die Liniensysteme beider Gittertypen in annähernd gleicher Intensität erschienen. Eine genauere Analyse zeigt, daß das RbCl einen Teil des TiCl gelöst hat, der Rest liegt als freies TiCl im CsCl -Typ vor, möglicherweise ebenfalls als Mischkristall mit etwas gelöstem RbCl . Beim weiteren Tempern ändert sich hieran kaum etwas (c); bei 470 °K ist das TiCl verdampft. Der Mischkristall hat (erkennbar an der etwas veränderten Gitterkonstante) einen Teil des TiCl ausgeschieden.

Für noch höheren Gehalt an TlCl findet man wieder ein dem System KCl/TlCl analoges Verhalten. In Fig. 11 zeigt eine Schicht mit 80% TlCl zunächst nur die breiten Schwärzungsbereiche des amorphen Zustandes. Beim Tempern auf 180 °K zeigen sich jedoch scharfe Interferenzen, die dem TlCl-Gitter zuzuordnen sind. Bei etwa 320 °K erstmalig auftauchend, ist die (200)-Interferenz des RbCl bei 420 °K ganz deutlich geworden (c). Bei 470 °K ist das TlCl bereits vollständig verdampft.

Die Frage, ob bei diesem Zusatz ein Mischkristall im CsCl-Gittertyp auftritt, muß jedoch hier eindeutig positiv beantwortet werden. WAG-

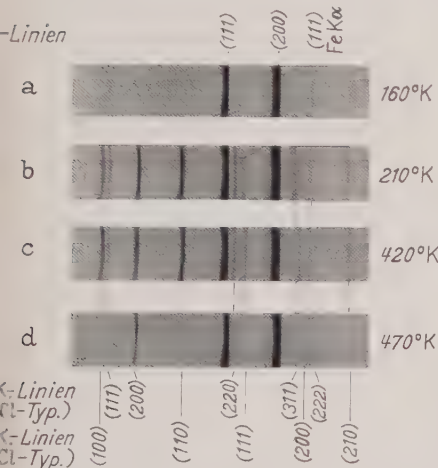


Fig. 10. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 30% RbCl + 70% TlCl. $T_0 = 90^\circ\text{K}$

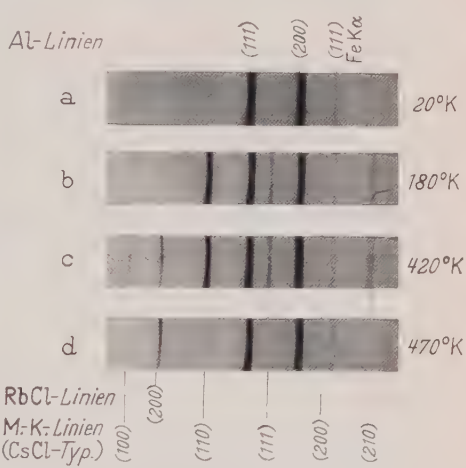


Fig. 11. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 20% RbCl + 80% TlCl. $T_0 = 20^\circ\text{K}$

NER und LIPPERT¹⁹ haben nämlich gezeigt, daß RbCl in einem raumzentrierten Gitter vorliegen kann. Und es ist in der erwähnten Arbeit auch bewiesen, daß die Gitterkonstanten so ähnlich sind, daß eine Änderung der Linienlagen mit der Zusammensetzung auf keinen Fall merkbar ist. Ebenso wie im System KCl/TlCl findet man auch hier die Wachstexturen, wie sie bereits geschildert worden sind.

Fig. 12 bringt wieder die Zusammenfassung der Meßergebnisse in einem Zustandsdiagramm. Eingezeichnet sind die vorher behandelten typischen drei Fälle. Bei der Temperung durchlaufen die Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung die verschiedenen Zustandsgebiete. Auch dieses Diagramm gilt nur für 20 °K Kondensationstemperatur, genähert auch für 90 °K. Das Zwischengebiet Z liegt etwa zwischen 30 und 40% RbCl-Gehalt.

Eine scharfe Abgrenzung der in den Zustandsdiagrammen angegebenen Bereiche ist nicht möglich. Insbesondere geht das Zwischengebiet Z

kontinuierlich in das Gebiet über, in dem eine weitgehende Ausscheidung in die Komponenten vorliegt. Außerdem hängen die Umwandlungstemperaturen von der Schichtdicke ab. Im Einklang mit den Untersuchungen von QUEISSER⁴ ist auch hier festgestellt worden, daß dünnere Schichten eine höhere Umwandlungstemperatur haben.

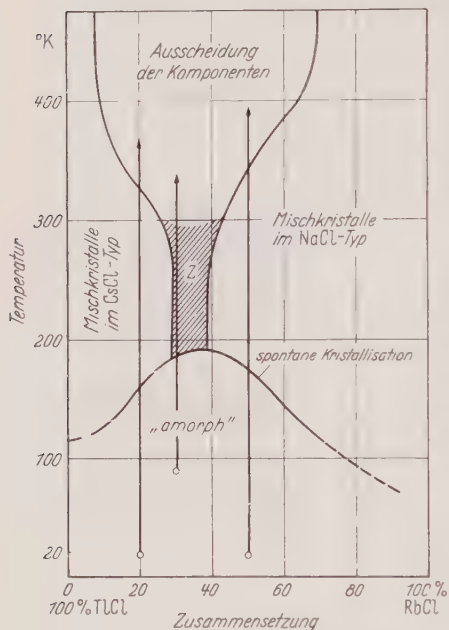


Fig. 12. Schematisches Diagramm der durch Kondensieren und Tempern erreichbaren Strukturen von RbCl/TlCl-Schichten

§ 4. Diskussion der Ergebnisse

Die aus der Dampfphase bei tiefer Temperatur kondensierten Schichten befinden sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Man erhält vielmehr eingefrorene erzwungene Zustände, die im allgemeinen Hochtemperaturzuständen entsprechen. Ein solcher Hochtemperaturzustand läßt sich um so leichter einfrieren, je niedriger die Kondensationstemperatur liegt. Die wachsende thermische Beweglichkeit bei der Temperung kann dann den eingefrorenen Zustand aufheben, bis schließlich Gleichgewicht erreicht wird. Also durchläuft eine abgeschreckt kondensierte Schicht bei Erhöhung der Temperatur eine Folge von Zuständen, wie sie entsprechend für ein Gleichgewichtssystem bei Erniedrigung der Temperatur nacheinander auftreten.

Dieser von QUEISSER⁴ beschriebene komplementäre Zusammenhang der Temperaturen zwischen gleichartigen Zuständen einer kondensierten Schicht und einer Schmelze im Gleichgewicht ist auch an den hier beschriebenen Systemen zu finden. Kondensiert man z. B. TlCl mit 40% KCl oder RbCl bei 20 °K, so erhält man zunächst einen amorphen Zustand mit breiten, flüssigkeitsähnlichen Beugungsringen. Dem entspricht die bei hohen Temperaturen stabile Schmelze des Systems. Beim Aufwärmen der amorphen Schicht bildet sich spontan ein Mischkristall. Beim weiteren Tempern zerfällt die Schicht schließlich teilweise in die einzelnen Bestandteile. Kühlt man die Schmelze ab, so erstarrt sie zunächst zu einem Mischkristall, der bei Unterschreiten der Entmischungstemperatur dann ebenfalls in seine Komponenten zerfällt.

Bei den beiden Systemen erkennen wir deutlich den amorphen Bereich. Die Tatsache, daß TlCl , bei Zimmertemperatur auf geeigneter Unterlage kondensiert, im NaCl -Typ aufwächst, macht es verständlich, daß mit KCl und RbCl überhaupt Mischkristalle im NaCl -Typ gebildet werden. Während hierfür genügend Beweise vorgebracht werden können, fällt es schwer zu beweisen, daß bei großem Überschuß an TlCl Mischkristalle mit KCl und RbCl im CsCl -Typ aufwachsen. Hierfür scheint die niedrige Kondensationstemperatur entscheidende Voraussetzung zu sein. Aus diesem Grunde ist es WAGNER und LIPPERT¹⁹ nicht gelungen, durch Aufdampfen bei Zimmertemperatur den raumzentrierten Gittertyp des RbCl zu erzwingen. Das gelingt ihnen jedoch bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Einen ähnlichen Einfluß hat die Ionengröße. Da Rb^+ fast denselben Ionenradius wie Tl^+ besitzt, sind die Bedingungen besonders günstig, beide Gittertypen zu beobachten. Beim TlCl mit seiner hohen Polarisation kann die instabile Struktur leichter erzwungen werden als beim RbCl . Daher liegen das Maximum der Störung und das Übergangsgebiet Z deutlich auf der Seite höherer TlCl -Konzentrationen. Das K^+ -Ion ist dagegen schon wesentlich kleiner als das Tl^+ -Ion. Aus diesem Grunde liegt das Übergangsgebiet hier noch weiter auf der Seite größerer TlCl -Konzentrationen. Der NaCl -Typ wird also hier noch mehr bevorzugt.

Es ist denkbar, daß das Zwischengebiet Z nur durch die Unvollkommenheiten des Aufdampfverfahrens entstanden ist. Sollte es gelingen, Schichten in sehr genau bekannter Zusammensetzung aufzudampfen, so dürfte das Übergangsgebiet zwischen den beiden Phasen sehr schmal werden; wir könnten dann von einer Grenze sprechen.

Gehen wir jetzt von den Tl^+ -Ionen zu Cs^+ -Ionen über, so erhalten wir das von QUEISSER⁴ untersuchte System KCl/CsCl . Hier unterscheiden sich die Ionenradien noch stärker (Cs^+ : 1,65 Å). Die Grenze hat sich jetzt ganz nach links geschoben; von einem Mischkristall im CsCl -Typ wird nichts mehr beobachtet. Lediglich bei 95 % CsCl -Gehalt wird ein kleiner Teil des CsCl schon beim Aufdampfen ausgeschieden.

An zwei Beispielen ist gezeigt worden, daß der Zerfall des Mischkristalls bei höheren Temperaturen keineswegs vollständig ist. Es scheidet sich in beiden Systemen stets gerade so viel TlCl aus, daß wir in ein Konzentrationsgebiet gelangen, in dem auch bei höchsten Aufwärmtemperaturen keine Ausscheidung von TlCl mehr beobachtet wird. Dieses Gebiet liegt (für den NaCl -Typ) bei KCl -Konzentrationen zwischen 80 und 100 % und bei RbCl -Konzentrationen zwischen 70 und 100 %. Dieser Unterschied ist wieder typisch. In erstarrten Schmelzen von KCl/TlCl lassen sich bis 15 % TlCl (im NaCl -Typ) auflösen. Im System RbCl/TlCl können vermutlich mehr als 15 % TlCl gelöst werden;

jedoch liegen darüber keine Untersuchungen vor. Der „erzwungene“ Mischkristall scheidet offenbar beim Aufwärmen so viel TiCl aus, bis er die in erstarrten Schmelzen stabile Konzentration erreicht. Der von QUEISSER beobachtete vollständige Zerfall im System KCl-CsCl deutet dann darauf hin, daß in der erstarrten KCl -Schmelze nur sehr wenig CsCl gelöst sein kann, was in der Tat auch beobachtet wird. Hierfür ist wohl wieder der größere Unterschied der Ionenradien verantwortlich.

Die gefundenen Ergebnisse an den hier untersuchten Systemen KCl/TiCl und RbCl/TiCl lassen sich also in ähnlicher Weise deuten, wie es QUEISSER am System KCl-CsCl beschrieben hat. Die größere Ähnlichkeit der Ionenradien der beiden Partner bedingt die charakteristischen Unterschiede: Für hohe Temperaturen findet man nur teilweisen Zerfall in die Komponenten, und bei tiefen Temperaturen lassen sich Mischkristalle auch im CsCl -Typ erzwingen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. HILSCH, und Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung. Herrn Dr. QUEISSER, Herrn Dr. RÜHL und Herrn Dr. SANDER danke ich für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen. Für die Durchführung der Arbeit waren Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft wesentlich.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen

Elektronen-Interferenzen in der Umgebung der Brennpunktlinie einer magnetischen Quadrupollinse

Von

E. KRIMMEL

Mit 18 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Februar 1961)

It is shown that a coherent superposition of parts of an electron wave field by magnetic fields is possible. The deflecting magnetic fields are formed by a quadrupole lens. The interference space in which the coherent superposition of three partial waves takes place is limited by a caustic surface. The interference phenomena in the neighbourhood of this surface can be described by means of an integral of the Airy type. A quadrupole lens with rectangular pole piece edges forms in great distance from its axis homogeneous magnetic fields of opposite direction. If a coherent irradiation of both these homogeneous fields can be achieved, they form a magnetic biprism if the paraxial part of the beam is stopped. The distance of interference fringes in such an interferogram would in first approximation be independent of the particle energy.

I. Einleitung

Einer der klassischen Versuche zum Nachweis der Wellennatur des Lichtes durch Interferenzen war der Young-Fresnelsche Biprismaversuch¹ (Fig. 1). Da Korpuskularstrahlen ebenfalls Welleneigenschaften zeigen, müssen auch für diese der Lichtoptik entsprechende Experimente verwirklicht sein. MÖLLENSTEDT und DÜKER²⁻⁴ ist es gelungen, durch kohärente Strahlteilung mittels der makroskopischen Felder des sog. elektrostatischen Fadenbiprismas (Fig. 2) lichtstarke und kontrastreiche Elektroneninterferenzen zu erzeugen. Die dabei entstehenden Interferenzerscheinungen unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den klassischen Young-Fresnelschen Biprismainterferenzstreifen. Anwendungen dieser Elektroneninterferenzerscheinung haben z. B. M. KELLER⁵ im Interferometer und R. BUHL⁶ und CH. FERT⁷ im Interferenzmikroskop bei der Untersuchung des inneren Potentials von Materie gegeben.

¹ FRESNEL, A.: Mém. Acad. Sci. **5** (1826).

² MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: Naturwissenschaften **42**, 41 (1954).

³ DÜKER, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 256 (1955).

⁴ MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: Z. Physik **145**, 377 (1956).

⁵ MÖLLENSTEDT, G., u. M. KELLER: Z. Physik **148**, 34 (1957).

⁶ MÖLLENSTEDT, G., u. R. BUHL: Phys. Bl. **13**, 357 (1957). — BUHL, R.: Z. Physik **155**, 395 (1959).

⁷ FAGET, J., et C. FERT: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2368 (1957).

Obwohl die ersten Experimente der kohärenten Strahlteilung mit Hilfe des elektrostatischen Feldes schon einige Zeit zurücklagen, sind dem Verfasser keine Veröffentlichungen bekanntgeworden, in denen verschiedene Teile eines Elektronenwellenzuges durch Magnetfelder kohärent überlagert worden wären.

In der vorliegenden Arbeit werden schon in kurzen Originalmitteilungen beschriebene magnetische Umlenkelemente⁸⁻¹⁰ und damit ausgeführte Interferenzversuche ausführlicher behandelt. Es wurde Wert darauf gelegt, daß der Strahlengang zur völligen Vermeidung von

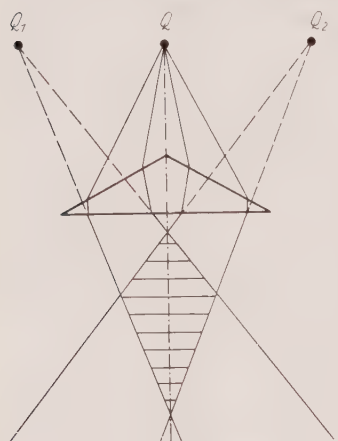


Fig. 1. Young-Fresnelsches Biprisma für Licht

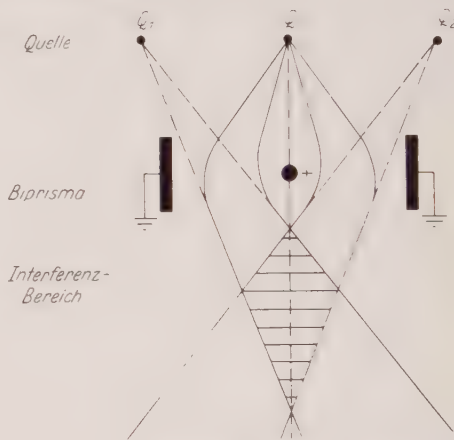


Fig. 2. Elektrostatisches Faden-Biprisma für Elektronen

Beugung und Streuung absolut materiefrei blieb. Dies läßt sich mit Hilfe eines verhältnismäßig einfachen Elementes, des magnetostatischen Quadrupols erreichen*. Die Versuche können gleichzeitig als Demonstrationsbeispiel zu allgemeinen Überlegungen über die Interferenzerscheinungen in Kaustiknähe dienen**. Die Rechnung führt auf ein Integral vom Airyschen Typus¹¹, das zuerst als „Regenbogenintegral“ bei der theoretischen Behandlung des Regenbogens aufgetreten ist. Die Berechnung der Wellenflächen kann in üblicher Weise einfach dadurch erfolgen, daß man im Feld die geometrisch-optischen Elektronenbahnen

* Der Firma Telefunken in Wedel/Holst. danke ich für die freundliche Sonderanfertigung des magnetischen Quadrupols.

** Diese Überlegungen werden in einer anschließenden Arbeit noch weiter ausgeführt. LENZ F., u. E. KRIMMEL: Z. Physik **163**, 356 (1961).

⁸ KRIMMEL, E.: Vortrag auf der Elektronenmikroskopischen Tagung Freiburg i. Br. 1959.

⁹ KRIMMEL, E.: Phys. Verh. **10**, 195 (1959).

¹⁰ KRIMMEL, E.: Z. Physik **158**, 35 (1960).

¹¹ AIRY, G.B.: Trans. Cambridge Phil. Soc. **6**, 379 (1838).

ermittelt und dann im feldfreien Raum die Wellenflächen als die zur Gesamtheit der geradlinig verlaufenden Bahnen orthogonalen Flächen bestimmt. Das magnetostatische Biprisma erscheint als Grenzfall. Seine Eigenschaften werden deshalb, obwohl es das einfachste Interferenzstreifensystem erzeugt, erst zum Schluß untersucht. Dabei ergibt sich, daß der Abstand der Interferenzstreifen in erster Näherung von der Energie der Teilchen unabhängig ist.

In neuester Zeit haben H. BOERSCH¹² u. Mitarb. auf andere Weise Interferenzversuche mittels Magnetfelder unternommen: Zur Umlenkung wurden antiparallele Elementarbereiche ferromagnetischer Schichten in Durchstrahlung benutzt. In diesem Fall wird aber die Interferenzerscheinung durch Streuung in der Folie beeinflusst.

II. Magnetostatischer Quadrupol, Aufbau und Feldverteilung

Wir führen ein kartesisches Koordinatensystem (Fig. 3) ein, dessen z -Achse mit der optischen Achse des elektronenoptischen Systems zusammenfällt. Den Koordinatenursprung legen wir in das Quadrupol-

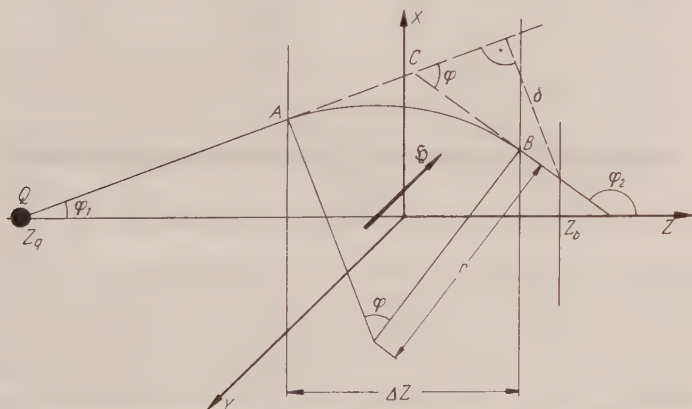


Fig. 3. Elektronenbahn durch ein in z -Richtung auf den Bereich Δz begrenztes Magnetfeld

zentrum (vgl. auch Fig. 4) und nehmen an, daß die magnetische Feldstärke nur im Intervall $|z| < \Delta z/2$ von Null verschieden ist. Wir beschränken unsere Betrachtung zunächst auf diejenigen Elektronenbahnen, die in einer Antisymmetrieebene des Magnetfeldes, nämlich der x, z -Ebene verlaufen, und von einem gemeinsamen Punkt $z = z_q$ der z -Achse der in y -Richtung ausgedehnten Elektronenquelle Q ausgehen. In dieser Ebene besitzt das Feld nur eine y -Komponente. Für den Fall eines in dem Intervall $|z| < \Delta z/2$ homogenen Magnetfeldes ist eine solche Elektronenbahn in Fig. 3 dargestellt. Da bei unseren Versuchen die

¹² BOERSCH, H., u. K. GROHMANN: Z. Physik **159**, 397 (1960).

auf die obere Hälfte der w -Ebene konform abgebildet. Das magnetische Potential Φ nimmt auf der u -Achse zwischen $-\infty$ und -1 sowie zwischen 0 und $+1$ den Wert $+\frac{1}{2}I$, zwischen -1 und 0 sowie zwischen $+1$ und $+\infty$ den Wert $-\frac{1}{2}I$ an. Das Potential kann nun, da es auf der u -Achse bekannt ist, für die gesamte obere Halbebene mittels der Integralformel von CAUCHY berechnet werden, die hier die Form

$$\Phi(u, v) = \frac{v}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi(u_0)}{(u_0 - u)^2 + v^2} du_0 \quad (2)$$

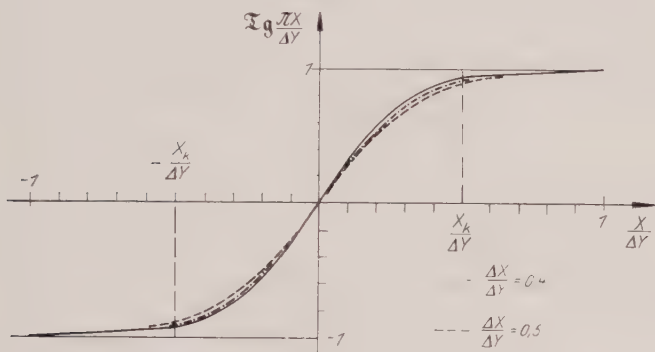


Fig. 5. Feldstärkenverlauf längs der x -Achse im Quadrupol

annimmt. Das Integral ist sofort auswertbar; man erhält

$$\begin{aligned} \Phi(u, v) &= \frac{I}{\pi} \left\{ \arctg \frac{u+1}{v} + \arctg \frac{u-1}{v} + \arctg \frac{u}{v} \right\} \\ &= \frac{I}{\pi} \arctg \left(\frac{1}{i} \cdot \frac{u + iv - u + iv - \frac{1}{u-iv} + \frac{1}{u+iv}}{u + iv - u - iv + \frac{1}{u-iv} + \frac{1}{u+iv}} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Mit Gl. (1) folgt daraus

$$\Phi(x, y) = \frac{I}{\pi} \arctg \left(\tg \frac{\pi y}{\Delta y} \tg \frac{\pi x}{\Delta y} \right) \quad (4)$$

und für die y -Komponente des Feldes

$$H_y(x, 0, 0) = - \left[\frac{\partial \Phi(x, y)}{\partial y} \right]_{y=0} = - \frac{I}{\Delta y} \tg \frac{\pi x}{\Delta y}. \quad (5)$$

I kann z. B. durch Messung der Ablenkung δ eines feinen Elektronenbündels (Fig. 3) bestimmt werden. In Fig. 5 ist die Funktion

$$- \frac{\Delta y}{I} H_y(x, 0, 0) = \tg \frac{\pi x}{\Delta y} \quad (6)$$

durch die ausgezogene Kurve dargestellt.

Aus der für den Grenzfall $\Delta x \rightarrow 0$ gültigen Feldverteilung nach Gl. (5) kann die für endliche $\Delta x \ll \Delta y$ gültige näherungsweise berechnet werden, wenn man in den Ebenen $y = \pm \frac{1}{2} \Delta y$ einen linearen Potential-

abfall im Spalt in x -Richtung ansetzt. Man erhält

$$\left. \begin{aligned} H_y(x, 0, 0) &= -\frac{I}{\Delta x \Delta y} \int_{-\frac{1}{2}\Delta x}^{+\frac{1}{2}\Delta x} \Im g \frac{\pi}{\Delta y} (x - \xi) d\xi \\ &= -\frac{I}{\pi \Delta x} \ln \frac{\Im \left[\frac{\pi}{\Delta y} \left(x + \frac{\Delta x}{2} \right) \right]}{\Im \left[\frac{\pi}{\Delta y} \left(x - \frac{\Delta x}{2} \right) \right]} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die gestrichelten Kurven in Fig. 5 geben die Funktion für verschiedene Werte des Parameters $\Delta x/\Delta y$ wieder. Die Abweichungen der Kurven (7) von der Kurve (5) sind für Parameterwerte, wie sie bei unseren Experimenten vorlagen, so gering, daß die näherungsweise Verwendung der Feldverteilung (5) gerechtfertigt wird.

III. Die geometrisch-optischen Elektronenbahnen und ihre Enveloppe (Kaustik)

Zur Berechnung der Wellenflächen im Interferenzraum benötigen wir nach dem in der Einleitung Gesagten die Bahnen der Elektronen nach Durchlaufen des magnetostatischen Quadrupolfeldes (Fig. 3). Da in dem hier vorliegenden Fall die Winkel q_1 , q , q_2 in der Größenordnung von 10^{-4} liegen und die Ausdehnung des Feldes Δz gegen z_q und z_b klein ist, schneiden einander die verlängerten Bahnasymptoten in einem Punkt $C = C(x_0, z = 0)$ der x -Achse. Die Schar der Bahnasymptoten hinter dem Feld mit dem Scharparameter x_0 läßt sich daher durch die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 + z \operatorname{tg} \varphi_2 = x_0 + z \operatorname{tg} (\varphi_1 - \varphi) \\ &= x_0 + z \frac{\operatorname{tg} \varphi_1 - \operatorname{tg} \varphi}{1 + \operatorname{tg} \varphi_1 \operatorname{tg} \varphi} = x_0 + z \frac{\frac{x_0}{z_q} - k \Im g \frac{\pi x_0}{\Delta y}}{1 + \frac{x_0}{z_q} k \Im g \frac{\pi x_0}{\Delta y}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

darstellen, wenn wir die Abkürzung

$$k = \frac{e I \Delta z}{m v \Delta y} \quad (9)$$

eingeführen. Die zur Geradenschar (8) gehörende Enveloppe oder Kaustik kann dann in Parameterform angegeben werden:

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{\Im \left[\frac{\pi x_0}{\Delta y} \right]^2 + 2 \frac{x_0}{z_q} k \Im \left[\frac{\pi x_0}{\Delta y} \right] \Im \sin \frac{\pi x_0}{\Delta y} + \frac{x_0^2}{z_q^2} k^2 \Im^2 \frac{\pi x_0}{\Delta y}}{\frac{\pi}{\Delta y} k \left(1 + \frac{x_0^2}{z_q^2} \right) - \frac{1}{z_q} \Im \left[\frac{\pi x_0}{\Delta y} \right]^2 - \frac{1}{z_q} k^2 \Im^2 \frac{\pi x_0}{\Delta y}} \\ x &= \frac{\frac{\pi}{\Delta y} \left(1 + \frac{x_0^2}{z_q^2} \right) x_0 - 2 \frac{x_0}{z_q} k^2 \Im^2 \frac{\pi x_0}{\Delta y} + k \left(\frac{x_0^2}{z_q^2} - 1 \right) \Im \sin \frac{\pi x_0}{\Delta y} \Im \left[\frac{\pi x_0}{\Delta y} \right]}{\frac{\pi}{\Delta y} k \left(1 + \frac{x_0^2}{z_q^2} \right) - \frac{1}{z_q} \Im \left[\frac{\pi x_0}{\Delta y} \right]^2 - \frac{1}{z_q} k^2 \Im^2 \frac{\pi x_0}{\Delta y}} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

In Fig. 6 ist die Kaustik $K_{1,2,3}$ dargestellt. Die gestrichelten Geraden geben die Schar (8) wieder. Ferner ist die durch den Koordinatenursprung gehende Wellenfläche W eingezeichnet. Die Kaustik besitzt Asymptoten für diejenigen Werte von x_0 , für die

$$\frac{d \operatorname{tg} \varphi_2}{d x_0} = 0 \quad (11)$$

wird; diese sind die ausgezogenen Geraden durch die Punkte z_g und x_g .

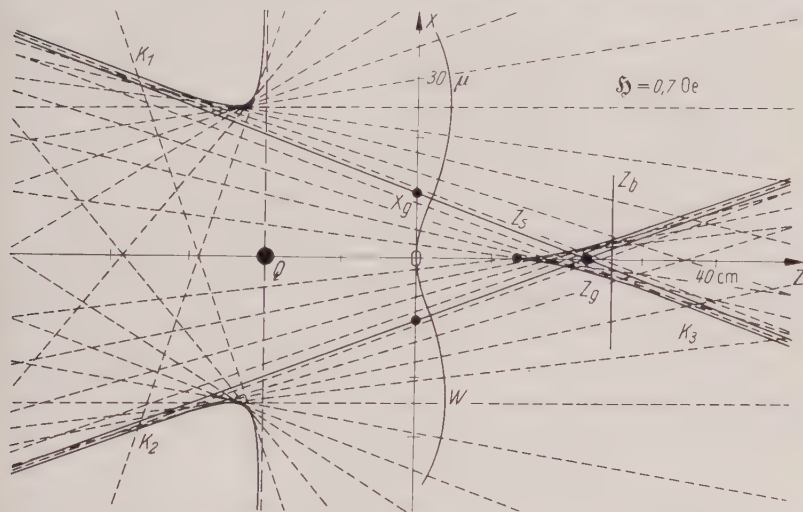


Fig. 6. Die Kaustik als Hüllfläche der Ausfalls-Asymptoten der von Quelle Q ausgehenden Bahnen. W ist eine zur Gesamtheit der Ausfalls-Asymptoten orthogonale virtuelle Wellenfläche. Die Wellenfläche ist nicht maßstäblich

Aus Gl. (10) folgt nun, daß die Achsenabschnittspunkte x_g und z_g der Asymptoten Funktionen der magnetischen Spannung I des Quadrupols sind. x_g wächst mit steigendem I , während z_g aus dem Unendlichen auf den Ursprung des Koordinatensystems zuläuft. Im Inneren des rechts liegenden spitz zulaufenden Teils K_3 der Kaustik gehen durch jeden Punkt genau drei verschiedene Elektronenbahnen, d.h. in jedem Punkt in diesem Gebiet überlagern sich drei Teile des Wellenfeldes. Damit diese Überlagerung kohärent ist, muß der kohärent ausgeleuchtete Bereich $2x_k$ der Ebene $z=0$ (Fig. 5) breiter als $2x_g$ sein. Eine Beobachtung von Interferenzen dreier kohärenter Wellenfelder ist also wegen der Kohärenzbedingung

$$x_k \sin \alpha \ll \lambda \quad (12)$$

nur zu erwarten, wenn die magnetische Spannung I am Quadrupol so klein gewählt wird, daß $x_g < x_k$ wird. α ist dabei die Bestrahlungsapertur,

d.h. der Winkel, unter dem die Elektronenquelle vom Koordinatenursprung aus erscheint (Fig. 7).

Um diese Überlegungen noch etwas zu verallgemeinern, nehmen wir eine ideal punktförmige Elektronenquelle mit beliebiger Öffnung an. Dann können wir unser Strahlungsfeld folgendermaßen charakterisieren: Das dreifach überdeckte Gebiet im Innern des Kaustikteiles K_3 reicht

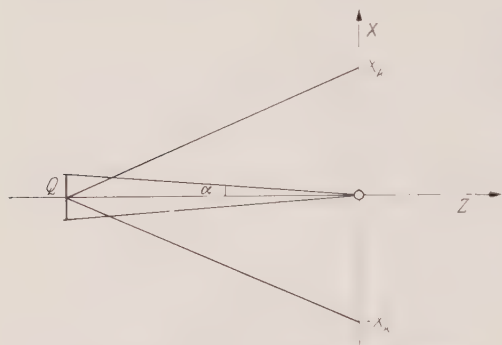


Fig. 7. Zur Verdeutlichung der Winkelkohärenz-Bedingung:
 $x_k \sin \alpha \ll \lambda$

bis nach $z = +\infty$ und läuft von $z = -\infty$ bis zu Q zurück. Es wird also auch jeder Punkt zwischen K_1 , K_2 und der Ordinate durch Q von drei Elektronenbahnen getroffen. In diesem Gebiet hat man virtuelle Interferenzen zu erwarten, die sich ebenso beschreiben lassen wie die reellen Interferenzen in K_3 . Da dies grundsätzlich nichts Neues erbringt, werden im näch-

sten Kapitel die Rechnungen nur für Interferenzen im Gebiet von K_3 durchgeführt. Die übrigen Bereiche des Strahlungsfeldes werden von den Strahlen nur einfach überdeckt.

IV. Berechnung des Interferenzsystems

Der Bereich, in dem Interferenzen auftreten können, liegt im Innern des Kaustikteiles K_3 . Beabsichtigt man nur eine qualitative Übersicht zu erhalten, dann kann man zur Vereinfachung der Rechnung die Kaustik durch drei Punktquellen $Q_{1,2,3}$ ersetzen: Zwei virtuelle Quellen $Q_{1,2}$ in den Schnittpunkten der Ordinate durch z_i mit den beiden Asymptoten und eine reelle Quelle Q_3 in der Kaustikspitze z_s von K_3 . Die Abweichungen der unter dieser Näherungsannahme berechneten Intensitätsverteilung von der beobachteten sind in der Mitte des Interferenzfeldes sehr gering, da die miteinander interferierenden Strahlen nur Winkel in der Größenordnung von 10^{-4} gegenseitig einschließen. Die zu den Quellen $Q_{1,2,3}$ gehörenden Wellenfunktionen im Beobachtungsgebiet x_b auf der Ordinate durch den Punkt z_b werden durch

$$\psi_v = a_v \exp \left\{ 2\pi i \sqrt{\frac{(x_b - x_v)^2}{\lambda^2} + (z_b - z_v)^2} \right\}; \quad v = 1, 2, 3 \quad (13)$$

und die Intensitätsverteilung in der Beobachtungsebene durch

$$I(x_b, z_b) = \left| \sum_{v=1}^3 \psi_v \right|^2 \quad (14)$$

gegeben.

Für eine genaue Diskussion, insbesondere in der Nähe der Kaustikränder, reicht diese vereinfachte Betrachtungsweise nicht mehr aus, statt dessen haben wir das Huygens-Fresnelsche Prinzip zugrunde zu legen und das Kirchhoffsche Integral über irgendeine beliebige Wellenfläche zu erstrecken. Wir werden eine Wellenfläche wählen, die eine möglichst einfache Gestalt besitzt. Besonders geeignet ist z.B. die in Fig. 6 nicht maßstabsgetreu eingezeichnete Wellenfront W . Sie läßt sich leicht als Orthogonaltrajektorie zu den Strahlen konstruieren. Ihre Berechnung als Orthogonaltrajektorie oder als Evolvente der Kaustik führt jedoch auf sehr komplizierte Gleichungen. Der Lösung kommt nun zustatten, daß W in den beiden Asymptoten Wendepunkte besitzt. Zur Berechnung der Interferenzen z.B. in der Umgebung der Asymptoten durch z_g und x_g legen wir in den Schnittpunkt von W mit der betreffenden Asymptote ein kartesisches Koordinatensystem ξ, η, O' , so daß die Wendetangente zur ξ -Achse, die Asymptote zur η -Achse und der Wendepunkt zum Ursprung O' wird. Aus der Kirchhoffschen Formel folgt für die Wellenfunktion $\psi(P_b)$ in einem Beobachtungsort $P_b(\xi_b = -R \sin \varphi; \eta_b = R \cos \varphi)$, dessen Entfernung R von der Wellenfläche W sehr groß gegen die Linearabmessungen des ausgeleuchteten Bereiches dieser Wellenfläche W ist,

$$\psi(P_b) = \frac{1}{\lambda R} \int_{-\infty}^{+\infty} a(\xi) \exp \left\{ \frac{2\pi i \Delta(\xi)}{\lambda} \right\} d\xi. \quad (15)$$

Für kleine φ ist wegen $\xi, \eta \ll R$

$$\Delta(\xi) = R - \sqrt{(-R \sin \varphi - \xi)^2 + (R \cos \varphi - \eta)^2} \approx \eta \cos \varphi - \xi \sin \varphi. \quad (16)$$

Kann die Wellenamplitude $a(\xi)$ auf der Wellenfläche W als konstant angesehen werden, so erhält man statt Gl. (15)

$$\psi(P_b) = \frac{a}{\lambda R} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} (-\eta \cos \varphi + \xi \sin \varphi) \right\} d\xi. \quad (17)$$

Wir ersetzen nun die Wellenfläche W näherungsweise durch diejenige Parabel dritter Ordnung mit einer Gleichung der Form

$$\eta = a_3 \xi^3, \quad (18)$$

die im Ursprung O des x, z -Koordinatensystems die x -Achse tangiert. Damit ist

$$\eta = \frac{x_g^2 + z_g^2}{3 x_g z_g^3} \xi^3. \quad (19)$$

Setzt man η aus Gl. (19) in Gl. (17) ein, so erhält man

$$\psi(P_b) = \frac{a}{\lambda R} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} \left(-a_3 \xi^3 \cos \varphi + \xi \sin \varphi \right) \right\} d\xi. \quad (20)$$

Dieses Integral kann durch die Substitution

$$\xi = u \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (21)$$

mit der Abkürzung

$$\varrho = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \sin \varphi \quad (22)$$

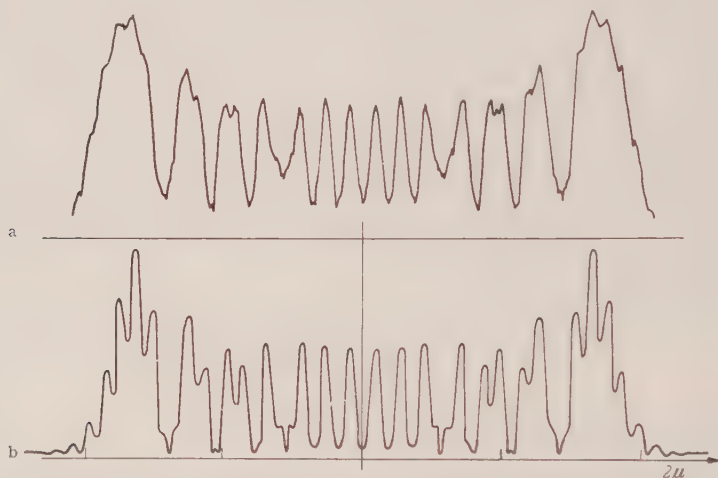


Fig. 8 a u. b. Vergleich zwischen Theorie und Experiment. a Photometrierte und b berechnete Intensität der Interferenzaufnahme Fig. 15

auf die Airyschen Integrale

$$\left. \begin{aligned} \psi(P_b) &= \frac{a}{\lambda R} \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(u^3 - \varrho u) du \\ &= \frac{2\pi a}{3\lambda R} \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \left\{ \frac{\varrho}{3} \left[J_{\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{\varrho}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right) - J_{-\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{\varrho}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}; \quad \varrho > 0 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi(P_b) &= \frac{a}{\lambda R} \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(u^3 - \varrho u) du \\ &= \frac{2a}{3\pi\lambda R} \left(\frac{2\pi a_3 \cos \varphi}{\lambda} \right)^{-\frac{1}{3}} \sqrt{|\varrho|} K_{\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{|\varrho|}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right); \quad \varrho < 0 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

zurückgeführt werden. Diese Funktionen sind z.B. bei JAHNKE-EMDE-LÖSCH tabuliert. Für die interferierenden Strahlen, die aus der Richtung

der Asymptote durch $(-x_g, z_g)$ herkommen, nehmen wir wiederum näherungsweise die virtuelle Punktquelle Q_2 an und beschreiben die Wellenamplitude durch einen Ausdruck der Form (13). Der Betrag von a_v in (13) wurde hierbei aus der Dichte der geometrischen Elektronenbahnen $(\partial x(z_b)/\partial x_0)^{-1}$ bestimmt, während das Argument von a_v so gewählt wurde, daß in der Mitte $z_b = 0$ der Interferenzerscheinung die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment optimal war. — Entsprechend gehen wir vor, wenn wir die Interferenzen in der Umgebung der Asymptote durch $(-x_g, z_g)$ berechnen wollen. — Die sich aus diesen Anteilen zusammensetzende Intensitätsverteilung ist für das in Fig. 8a ausphotometrierte Interferenzsystem der Fig. 15 in Fig. 8b graphisch dargestellt worden. Die Beobachtungsebene hatte vom Ursprung den Abstand $z_b = 25$ cm. Variiert man die Versuchsbedingungen z. B. durch Ändern der Feldstärke \mathfrak{H} , dann erhält man dieselbe Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Weitere Einzelheiten werden an Hand der Interferenzaufnahmen im übernächsten Abschnitt besprochen und können mit Hilfe der hier abgeleiteten Theorie gedeutet werden.

V. Die Achromasie der Interferenzen im magnetostatischen Biprisma

Wenn das magnetostatische Biprisma auch hier bisher nicht realisiert wurde, so lohnen sich doch einige Bemerkungen darüber. Wir betrachten Gl. (5): Für große $|x| \gg \Delta y \gg \Delta x$ strebt $H_y(x)$ dem Grenzwert $\pm I/\Delta y$ zu. Das bedeutet in unserem Falle, daß ein Quadrupol der hier verwendeten Bauart für große $|x|$ zwei homogene Magnetfelder parallel bzw. antiparallel zur y -Achse erzeugt. Ein homogenes Magnetfeld hat aber auf einen Elektronenstrahl dieselbe Wirkung wie ein Prisma auf einen Lichtstrahl, wenn die im Feld \mathfrak{H} durchlaufene Bogenlänge $b = \widehat{AB}$ (Fig. 3) für alle Elektronen dieselbe ist. Für den Ablenkwinkel φ gilt

$$\frac{1}{r} = \frac{\varphi}{b} = \frac{eH}{cmv}. \quad (25)$$

Dabei bedeuten e die Elementarladung, m die Masse des Elektrons und v seine Geschwindigkeit. Für eine Anordnung nach Fig. 3 ist jedoch die Bogenlänge b und damit der Ablenkwinkel φ eine Funktion des Öffnungswinkels φ_1 . Elementargeometrisch ergibt sich, daß die relative Abweichung der einzelnen Bogenlängen voneinander für verschiedene Winkel φ_1 bei den hier vorkommenden Winkeln in der Größenordnung von höchstens 10^{-4} und daher vernachlässigbar ist. Eine solche Anordnung kann demnach ebenfalls als Prisma angesehen werden. Daraus folgt nun, daß zwei homogene antiparallele Magnetfelder auf geladene Teilchen genau so wirken wie ein Biprisma in der Lichtoptik auf Photonen

(Fig. 1 und Fig. 9). Die Nichtrealisierbarkeit des magnetostatischen Biprismas, also zweier antiparalleler homogener Magnetfelder, die an einer Grenzfläche im Vakuum unstetig ineinander übergehen, hat ihren Grund darin, daß dies der zweiten Maxwell'schen Gleichung, die in zeitlich unveränderlichen Feldern und bei Abwesenheit von Strömen im Feldraum

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0 \quad (26)$$

lautet, widersprechen würde. Mit einem Quadrupol könnten Biprismainterferenzen daher nur erzeugt werden, wenn man die inhomogenen Feldbereiche ausblendet. Dies würde jedoch die Erfüllung der Kohärenzbedingung (12) ganz erheblich erschweren.

Hat ein geladenes Teilchen mit der Geschwindigkeit v das vorgegebene Magnetfeld \mathfrak{H} durchlaufen, so ist es in der Beobachtungsebene z_b (Fig. 3) vom Primärstrahl bei kleinen Winkeln bekanntlich um

$$\delta = \frac{eH}{cmv} z_b \Delta z \quad (27)$$

abgelenkt. Nehmen wir an, daß die Beobachtungsebene z_b im Interferenzfeld I liegt (Fig. 9), so erhalten wir für den Interferenzstreifenabstand

$$\Delta = \frac{\lambda(z_b - z_q)}{2x_q} = \frac{h}{mv} \cdot \frac{z_b - z_q}{2x_q} \quad (28)$$

Fig. 9. Magnetostatisches Biprisma (nicht realisiert)

Wegen der kleinen Winkel kann man

$$x_q = \delta \frac{z_q}{z_b} \quad (29)$$

setzen, so daß

$$\Delta = \frac{ch}{2eH} \frac{z_b - z_q}{z_q \Delta z} \quad (30)$$

wird. Der Interferenzstreifenabstand Δ ist also in erster Näherung von der Energie der Teilchen unabhängig.

VI. Versuchsanordnung

Die Elektronenquelle K wird (Fig. 10) durch zwei elektrostatische Zylinderlinsen $Z_{1,2}$ zweistufig verkleinert. Dadurch erhält man eine strichförmige Sonde Q , die im Quadrupol Q_p einen Bereich $\pm x_b$ (Fig. 5)

kohärent ausleuchtet. In der Zwischenbildebene z_b entstehen dann bei Erregung des Quadrupols Interferenzstreifen, die durch zwei rotations-symmetrische Projektive $P_{1,2}$ und eine Zylinderlinse Z_3 auf den Leuchtschirm der Beobachtungsebene B in der x -Richtung 1200fach, und in der y -Richtung 300fach vergrößert abgebildet werden. Unter dem ausklappbaren Leuchtschirm liegt eine Kleinbildkamera Ph zur photographischen Registrierung der Quadrupolinterferenzen. Die Fig. 11 zeigt schematisch den Aufbau und die Justiervorrichtung des Quadrupols. Die Sonde wurde parallel zur y -Achse, d.h. parallel zum schmalen

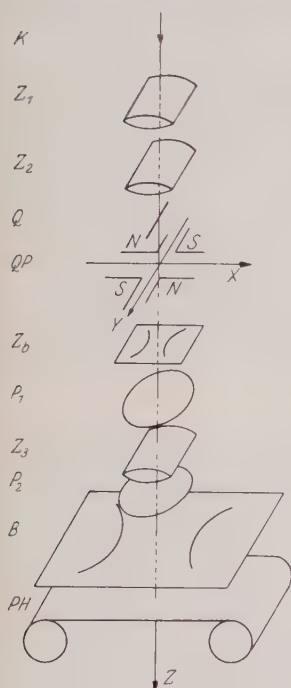


Fig. 10. Versuchsanordnung

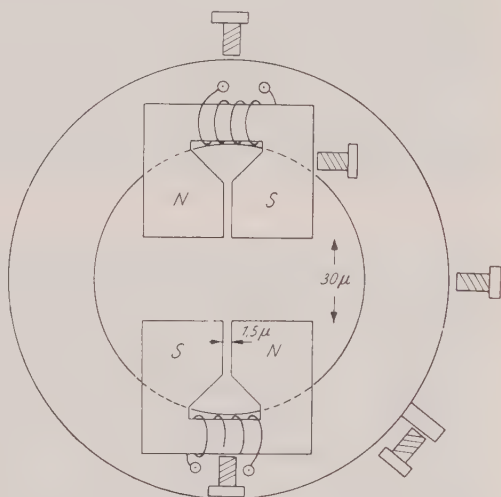


Fig. 11. Erregung und Justierung des Quadrupols, schematisch

Spalt des Quadrupols, justiert. Die elektrischen Erregerspulen des Quadrupols lagen im Nullzweig einer Brücke, so daß der Strom kontinuierlich in seiner Stärke regelbar und auch in seiner Richtung umkehrbar war. Der Abstand Δy der Quadrupolpolschuhe konnte mittels einer Justierschraube beliebig verändert werden. Als Strahlspannung wurden meist 38 kV benutzt. Die Belichtungszeiten betrugen 20 sec. Als photographisches Material wurde Agfa-Agepe Kleinbildfilm verwandt.

VII. Experimentelle Ergebnisse

Die Fig. 12 bis 15 zeigen Interferenzen in dem von K_3 eingeschlossenen Gebiet, die mit der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Anordnung aufgenommen worden sind. Die Zwischenbildebene hatte vom

Quadrupolzentrum O stets den Abstand $z_b = 25$ cm. Von Aufnahme zu Aufnahme wurde der Strom durch die Erregerspulen des Quadrupols etwas erhöht, um die charakteristischen Veränderungen der Streifen in der Zwischenbildebene beim Hereingleiten des Interferenzfeldes zu



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14

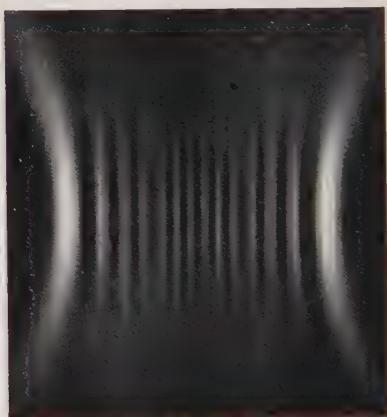


Fig. 15

Fig. 12–15. Die Interferenz-Erscheinung bei verschiedener Erregung der Quadrupollinse

demonstrieren. Die oben nur für die x, z -Antisymmetrieebene angestellten Überlegungen können auch zur Erklärung der Interferenzerscheinungen außerhalb dieser Ebene herangezogen werden. Nach Gl. (4) besitzt die magnetische Feldstärke für kleine $|x|$ außerhalb der x, z -Ebene auch eine x -Komponente, infolgedessen die Lorentz-Kraft außerhalb dieser Ebene auch eine y -Komponente. Das lichteoptische Analogon einer Quadrupollinse für geladene Teilchen ist ein brechender Körper,

der in der x, z -Ebene als Sammel- und in der y, z -Ebene als Zerstreuungslinse wirkt. Die Kaustik ist also keine Zylinderfläche. Die Schnittlinien — sowohl von K_3 wie auch von K_1 und K_2 mit irgendeiner Ebene $z = \text{const}$ — weisen eine schwache Krümmung auf. In anderen Worten: Für verschiedene Ebenen $y = \text{const}$ kommen die entsprechenden interferierenden Strahlen von virtuellen Quellen her, die nicht denselben Abstand von der y, z -Ebene haben. Dies ist der Grund, warum die Quadrupolinterferenzen im Gegensatz zu den parallelen Interferenzstreifen des elektrostatischen Fadenbiprismas gebogen sind. Wir können dadurch auch das Schmälerwerden des kohärent ausgeleuchteten Interferenzgebietes am oberen und am unteren Ende des Interferenzfeldes und die dabei auftretenden Veränderungen des Aussehens der Streifen erklären: Die Winkelkohärenzbedingung ist bei unserer strichförmigen Sonde für zwei oder mehrere in einem Punkt der Beobachtungsebene zur Interferenz kommenden Strahlen, die nicht in einer Ebene parallel zur x, z -Ebene verlaufen, nur dann erfüllt, wenn deren Bahnen vom selben Punkt der Sonde herkommen. Die y -Komponente der Lorentz-Kraft bewirkt nun, daß am oberen und unteren Ende des Interferenzgebietes solche geneigte Strahlen einander treffen, die von Punkten der Sonde herkommen, die weiter voneinander entfernt sind als die Sondenbreite in x -Richtung. Die Winkelkohärenzbedingung ist dagegen für Paare von Strahlen erfüllt, die zueinander in bezug auf die y, z -Ebene annähernd symmetrisch verlaufen. Dies ist insbesondere für die beiden äußeren der Strahlen der Fall, die die Beobachtungsebene in der nahen Umgebung der y, z -Ebene durchsetzen. Die Intensitätsverteilung der Interferenzen nimmt daher am oberen und unteren Ende immer mehr die für symmetrische Zweistrahlinterferenzen charakteristische Form an. Wegen der Kohärenzbedingung (12) war es aus Intensitätsgründen in der vorliegenden Anordnung nicht möglich, den Quadrupol kohärent so auszuleuchten, daß auch genügend homogene Feldbereiche zur Interferenz beitragen können. Die in Kapitel V behandelte Unabhängigkeit des Streifenabstandes von der Elektronenenergie wurde daher in unseren Versuchen nicht realisiert.

Der experimentelle Beweis, daß wir es hier mit Dreistrahlinterferenzen zu tun haben, ist sehr leicht zu führen. Wir spannen zwischen Sonde und Quadrupol einen schwach gegen die x -Richtung geneigten Draht von 10μ Dicke aus. Sein Schattenbild hat in der Beobachtungsebene eine S-förmige Gestalt (Fig. 16). Das Streifensystem erleidet charakteristische Veränderungen, wenn wir mittels desselben Drahtes einmal alle Strahlen ausblenden, die den Quadrupol im Bereich $|x| < x_g$ und das andere Mal die, die ihn im Bereich $x < x_g$ durchsetzen. Wir haben nur darauf zu achten, daß an den Blendenkanten keine Beugungssäume zu sehen sind. Das Auftreten dieser Säume können wir dadurch

verhindern, daß wir den bei diesen Versuchen jetzt an sich parallel zur Sonde stehenden Draht ein klein wenig derart gegen die Sonde verdrehen, daß er zwar in der x, y -Ebene liegt, aber eine schwache Neigung gegen die y -Richtung aufweist. Ein Winkel von wenigen Grad zwischen

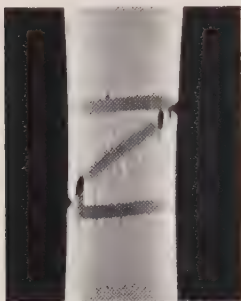


Fig. 16. Abbildung eines Querschnittes durch den virtuellen Teil der Kaustik mit Schattenwurf eines zwischen Quelle und Quadrupol angeordneten, schwach gegen die x -Richtung geneigten Drahtes

Draht und y -Achse ist bereits ausreichend. Im ersten Falle erhalten wir die für Biprismainterferenzen charakteristische äquidistanten Interferenzstreifen. Diese Interferenzen unterscheiden sich aber von den Biprismainterferenzen in ihrer Entstehung. Die beiden virtuellen Quellen liegen beim elektrostatischen Faden-Biprisma in der Ebene $z = z_q$. Während hier zwar die Symmetrie erhalten bleibt, liegen jetzt die beiden virtuellen Quellen bei negativeren z -Werten. Im zweiten Falle, d.h. bei Abblendung einer der virtuellen Quellen, erhalten wir Streifen mit stark variablen Abständen in Übereinstimmung mit Gl. (23). Die Fig. 17 und 18 zeigen Aufnahmen von diesen Interferenzerscheinungen.

Wir haben oben bei der Rechnung magnetisch vollkommen homogenes ferromagnetisches Material vorausgesetzt. Tatsächlich fallen wegen der Existenz magnetischer Elementarbereiche die Äquipotentiallinien

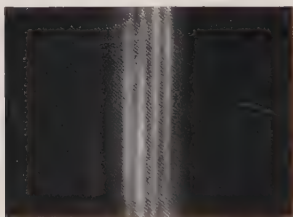


Fig. 17. Symmetrische Zweistrahl-Interferenzen durch Ausblendung des Mittelbereichs

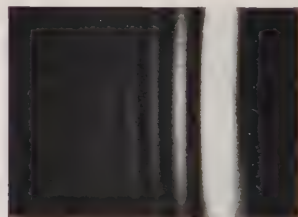


Fig. 18. Asymmetrische Zweistrahl-Interferenzen durch Ausblendung der einen virtuellen Quelle (Kaustik K_1 oder K_2)

$\pm \frac{1}{2} I$ nicht exakt mit den geometrischen Polschuhoberflächen zusammen. Das Experiment ergibt jedoch, daß die durch die Elementarbereichsgrenzen auftretende Störung nur in ein wenige μ breites Gebiet von der geometrischen Grenze aus hereinreicht. In größerer Entfernung mitteln sich diese Störungen heraus. Sie können klein gehalten werden, wenn man zum Bau der Quadrupole geeignetes ferromagnetisches Material benutzt. Wegen der Inhomogenität des Polschuhmaterials kann aber der Abstand der Polschuhe in y -Richtung nicht beliebig klein gemacht werden, sondern es muß eine bestimmte Mindestdistanz

eingehalten werden. Bei $\Delta y = 30 \mu$ war ein einwandfreies Arbeiten noch gewährleistet. Wir brauchen dann, wie die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, die Störung durch die Elementarbereichsgrenzen nicht mehr zu berücksichtigen.

Charakteristisch für solche Interferenzversuche sind die meist von weit getrennten Winkelbereichen herkommenden miteinander interferierenden Wellenzüge. Das immer vorhandene elektromagnetische Wechselfeld bewirkt dann durch seinen noch durch die Abschirmung hindurchtretenden magnetischen Anteil eine sehr starke Verwaschung der Interferenzstreifen. Dieses magnetische Störfeld läßt sich bis zu einem gewissen Grad durch ein annähernd gleich großes Gegenfeld kompensieren. Herr Dr. R. BUHL hat für diese Versuche freundlicherweise ein elektronisches Kompensationsgerät zur Verfügung gestellt. Es sei ihm an dieser Stelle dafür herzlichst gedankt.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT möchte ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge herzlich danken.

Herrn Dozent Dr. F. LENZ bin ich besonders für wertvolle Hinweise zu theoretischen Fragen dankbar.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte das Forschungsvorhaben durch apparative Leihgaben.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen

Die allgemeine Intensitätsverteilung in der kohärent ausgeleuchteten Umgebung einer Kaustikfläche

Von

F. LENZ und E. KRIMMEL

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Februar 1961)

It is found that in the case of coherent irradiation the intensity distribution in the near vicinity of any regular caustic surface is described by the same Airy integral. The scale in which the distance of intensity maxima and minima is measured depends only on the wave length and the difference of the curvatures of the tangent electron ray and the circle of curvature to which this ray is tangent. This result is confirmed by a simple light optical experiment. For the case of a charged particle in a homogeneous field the result of a direct wave mechanical calculation is in agreement with the above approximation in which some concepts of geometrical optics were used.

Einleitung

In einer Untersuchung von E. KRIMMEL¹ über die Intensitätsverteilung in der Umgebung der Brennpunktlinie einer magnetischen Elektronen-Vierpollinse ergab sich, daß diese Intensitätsverteilung durch ein Airy-Integral beschrieben werden konnte, welches schon früher in der Theorie des Regenbogens eine Rolle gespielt hatte².

In der vorliegenden Untersuchung soll nun gezeigt werden, daß eine solche Intensitätsverteilung ganz allgemein immer dann in der Licht- oder Elektronenoptik in der nahen Umgebung einer Kaustik, d.h. der Hüllfläche der Lichtstrahlen oder Teilchenbahnen der geometrisch-optischen Näherung, auftritt, wenn die Kaustikfläche in der untersuchten Umgebung regulär ist.

Am Beispiel der Bewegung geladener Teilchen im homogenen elektrischen Feld wird gezeigt, daß sich dieselbe Intensitätsverteilung auch dann ergibt, wenn die Möglichkeit einer exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung den Umweg über die geometrische Optik unnötig macht.

¹ Diss. Tübingen 1961. Z. Physik **163**, 339 (1961).

² AIRY, G.B.: Trans. Cambridge Phil. Soc. **6**, 379 (1838).

Konstruktion einer virtuellen Wellenfläche aus dem Verlauf der geometrisch-optischen Strahlen in Kaustiknähe

Wir beschränken uns zunächst auf den zweidimensionalen Fall, daß eine einparametrische Schar von Strahlen in der x - z -Ebene eine Hüllkurve $x_k(z_k)$ (Kaustik) bildet. Der Koordinatenursprung sei so in einen Kaustikpunkt O gelegt, daß die z -Achse die Kaustik in O berührt. In der Umgebung des Ursprungs können wir dann die Gleichung der Kaustiklinie in der Form

$$x_k = a z_k^2 + 0(z_k^3) \quad (1)$$

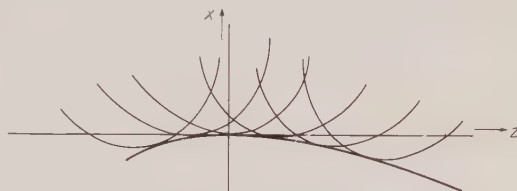


Fig. 1. Ebene einparametrische Schar von gekrümmten Strahlen und ihre Envelope („Kaustik“)

schreiben. Die Gleichung der Schar der berührenden Elektronenbahnen (Scharparameter ist z_k , die Abszisse des Berührungspunktes) können wir in der Form

$$x - a z_k^2 = 2a z_k (z - z_k) + b(z_k) (z - z_k)^2 + 0(z, z_k^3) \quad (2)$$

schreiben. Denken wir uns in (2) auch $b(z_k)$ in eine Reihe nach Potenzen von z_k entwickelt, so können wir, wenn wir Glieder von dritter und höherer Ordnung in z, z_k vernachlässigen, dafür auch schreiben

$$x - a z_k^2 = 2a z_k (z - z_k) + b(0) (z - z_k)^2. \quad (3)$$

Auf der x -Achse besteht also zwischen dem Achsenabschnitt

$$x_0 = (b(0) - a) z_k^2 \quad (4)$$

und der Neigung

$$x'_0 = 2(a - b(0)) z_k \quad (5)$$

die Beziehung

$$x_0 = \frac{x'_0{}^2}{4(b(0) - a)} = \frac{x'_0{}^2}{2C}, \quad (6)$$

wenn wir die Abkürzung

$$C = 2(b(0) - a) \quad (7)$$

eingeführen. Die Schar der Tangenten, die die Bahnen in ihrem Schnittpunkt mit der Achse tangieren, hat also (mit dem Scharparameter x'_0) die Gleichung

$$x - \frac{x'_0{}^2}{2C} = z x'_0 \quad (8)$$

oder nach x'_0 aufgelöst,

$$x'_0 = -Cz \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2x}{Cz^2}} \right]. \quad (9)$$

Vor der Wurzel in (9) ist das Minuszeichen zu wählen, weil zur Tangente $x = 0$ die Steigung $x'_0 = 0$ gehört. Somit lautet die Differentialgleichung

der orthogonalen Trajektorien (der virtuellen Wellenflächen)

$$\frac{dz_w}{dx_w} = C z_w \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2x_w}{C z_w^2}} \right]. \quad (10)$$

Wir lösen (10) durch den Ansatz

$$z_w = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n x_w^n. \quad (11)$$

Einsetzen von (11) in (10), Entwicklung nach Potenzen von x_w und Koeffizientenvergleich in den Potenzen von x_w liefert

$$\alpha_1 = 0; \quad \alpha_2 = -\frac{1}{2\alpha_0}; \quad \alpha_3 = \frac{1}{6C\alpha_0^3}. \quad (12)$$

Damit wird aus (11)

$$z_w = \alpha_0 - \frac{1}{2\alpha_0} x_w^2 + \frac{1}{6C\alpha_0^3} x_w^3. \quad (13)$$

Die Glieder von vierter und höherer Ordnung in x_w vernachlässigen wir konsequenterweise, weil ihre Koeffizienten von den Koeffizienten der in (1) und (3) vernachlässigten Glieder von dritter und höherer Ordnung

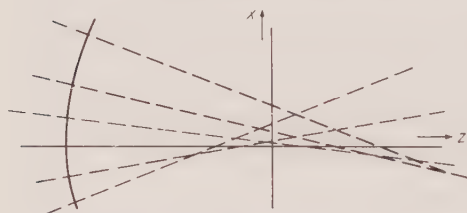


Fig. 2. Ebene einparametrische Schar von Kaustiktangenten und eine ihrer Orthogonaltrajektorien („virtuelle Wellenfläche“)

in z_k abhängen. $|\alpha_0|$ ist der Krümmungsradius der Wellenfläche im Achsenpunkt $x_w = 0$, über den wir noch frei verfügen können. Wir wählen ihn so groß, daß die Abmessungen der untersuchten Umgebung des Koordinatenursprungs klein gegen $|\alpha_0|$ sind.

Berechnung der Intensitätsverteilung längs der x -Achse

Wir berechnen nun die Wellenamplitude $\psi(x)$ in einem Punkt $(x, 0)$ der x -Achse. Für sie gilt

$$\psi(x) \sim \frac{1}{\alpha_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i k \sqrt{(x - x_w)^2 + z_w^2} \right] dx_w, \quad (14)$$

wenn $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der in der Ebene $z = 0$ gültige Betrag des Ausbreitungsvektors der Strahlung ist und wir die Wellenamplitude auf der Wellenfläche in der Umgebung der z -Achse näherungsweise als konstant annehmen. Wenn wir die Wurzel im Exponenten nach Potenzen von x und x_w entwickeln und alle Glieder vernachlässigen, die von höherer als dritter Ordnung in x_w oder von zweiter oder höherer Ordnung in x sind, erhalten wir

$$\psi(x) \sim \frac{e^{i k \alpha_0}}{\alpha_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i k \left(\frac{x x_w}{\alpha_0} - \frac{x_w^3}{6C\alpha_0^3} \right) \right] dx_w. \quad (15)$$

Durch die Substitution

$$x_w = \alpha_0 \sqrt[3]{\frac{6C}{k}} t \quad (16)$$

wird aus (15) das Airy-Integral

$$\psi(x) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-i \left(\sqrt[3]{6C} k^2 x t - t^3 \right) \right] dt = 2 \int_0^{\infty} \cos \left(\sqrt[3]{6C} k^2 x t - t^3 \right) dt. \quad (17)$$

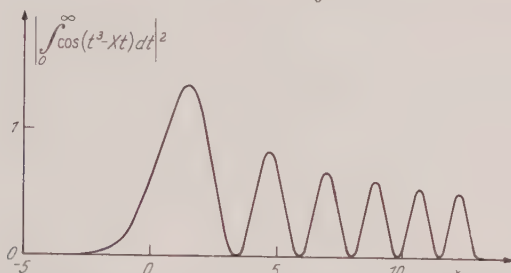


Fig. 3. Theoretische Intensitätsverteilung in der Umgebung einer stetig gekrümmten Kaustikfläche

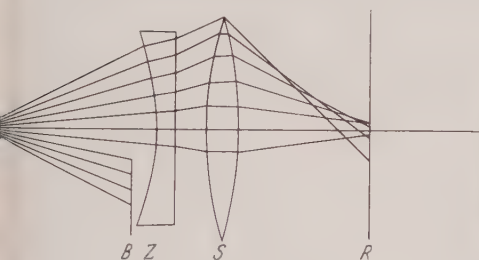


Fig. 4

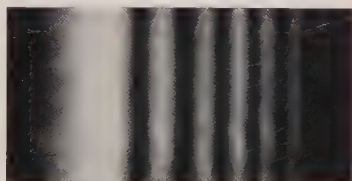


Fig. 5

Fig. 4. Geometrisch-optischer Strahlenverlauf beim lichtoptischen Modellversuch, schematisch. Q Quelle, B Blende, Z Plankonkave Zylinderlinse mit starkem Öffnungsfehler, S Sammellinse, R Registrierebene. Die Blende wurde so angeordnet, daß die Beugungserscheinungen am Blendenrand die Interferenzerscheinungen in Kaustiknähe nicht störten

Fig. 5. Interferenzerscheinung in der Registrierebene der in Fig. 4 schematisch dargestellten lichtoptischen Anordnung

Wenn wir (was keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet) annehmen, daß, wie in Fig. 1 gezeichnet, $C > 0$ ist, erhalten wir nach Einführung der dimensionslosen Abkürzung

$$X = \sqrt[3]{6C} k^2 x \quad (18)$$

$$\psi(X) \sim \int_0^{\infty} \cos(t^3 - X t) dt = \begin{cases} \frac{\pi}{3} \sqrt[3]{\frac{X}{3}} \left[J_{\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{X}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right) + J_{-\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{X}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] & \text{für } X \geq 0 \\ \frac{4}{3} \sqrt[3]{\frac{|X|}{3}} K_{\frac{1}{3}} \left(2 \left(\frac{|X|}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \right) & \text{für } X \leq 0. \end{cases} \quad (19)$$

Die zu $|\psi(X)|^2$ proportionale Funktion $\left| \int_0^{\infty} \cos(t^3 - X t) dt \right|^2$ ist in Fig. 3 graphisch dargestellt.

In einem lichtoptischen Modellversuch, dessen Strahlenverlauf in Fig. 4 schematisch dargestellt ist, wurde in der Tat eine Intensitätsverteilung beobachtet (Fig. 5), in welcher die Lage der Maxima und Minima in guter Übereinstimmung mit der in Fig. 3 dargestellten theoretischen Intensitätsverteilung ist.

Erweiterung auf den dreidimensionalen Fall

Wir gehen vom zweidimensionalen Fall, in dem alle Elektronenbahnen in derselben Ebene verliefen, zum dreidimensionalen über, indem wir für die virtuelle Wellenfläche statt (13)

$$z_w = \alpha_0 + \frac{1}{2\alpha_0} x_w^2 + \beta_2 y_w^2 + \frac{1}{6C\alpha_0^3} x_w^3 + \beta_{21} x_w^2 y_w + \beta_{12} x_w y_w^2 + \beta_{03} y_w^3 \quad (20)$$

ansetzen, wobei wir zunächst Glieder bis zur dritten Ordnung in x_w , y_w mitnehmen. Ein in y_w lineares Glied tritt in dieser Entwicklung nicht auf, da die z -Achse nach wie vor eine im Koordinatenursprung die Kauistikfläche berührende Bahntangente sein, also auf der virtuellen Wellenfläche senkrecht stehen soll. Ein Glied in $x_w y_w$ fehlt ebenfalls, wenn man annimmt, (was keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet), daß die Hauptkrümmungen im Achsenpunkt der Wellenfläche in der x - z - bzw. y - z -Ebene verlaufen.

Für die Wellenfunktion in einem Punkt x , y der Ebene $z=0$ erhalten wir jetzt in Analogie zu (14)

$$\psi(x, y) \sim \frac{1}{z_0} \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp[ik \mid (x - x_w)^2 + (y - y_w)^2 - z_w^2 \mid] dx_w dy_w. \quad (21)$$

Wir entwickeln wieder die Wurzel im Exponenten von (21) nach Potenzen von x , x_w , y und y_w . Dabei vernachlässigen wir wieder die Glieder von zweiter und höherer Ordnung in x und y . Wir hatten bereits oben gesehen, daß bei dieser Entwicklung x_w^2 als von erster Ordnung in x anzusehen war, so daß bei der Entwicklung der Wurzel Glieder in x_w^4 zu vernachlässigen waren. y_w ist dagegen als von gleicher Ordnung wie x und y anzusehen, so daß bei der Entwicklung der Wurzel Glieder in y_w^2 , $x_w^2 y_w$, $x_w^3 y_w$, $y y_w$ usw. zu vernachlässigen sind. Man sieht das ein, wenn man die Koordinaten des Schnittpunkts x , y einer Bahntangente, die die Wellenfläche im Punkt mit den Koordinaten x_w , y_w , z_w verlassen hat, mit der Ebene $z=0$ berechnet. Aus (20) folgt nämlich

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{x_w^2}{2C\alpha_0^2} + 2\alpha_0\beta_{21}xWy_w + \beta_{12}\alpha_0y_w^2 + \\ &\quad + \text{Glieder von dritter und höherer Ordnung in } x_w \text{ und } y_w \\ y &= (1 + 2\alpha_0\beta_2)y_w + \alpha_0\beta_{21}x_w^2 + 2\alpha_0\beta_{12}xWy_w + 3\alpha_0\beta_{03}y_w^2 + \\ &\quad + \text{Glieder von dritter und höherer Ordnung in } x_w \text{ und } y_w. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Die Entwicklung für y fängt also nur in dem Sonderfall, daß $\beta_2 = -\frac{1}{2\alpha_0}$ ist, d. h. daß die beiden Hauptkrümmungen der Wellenfläche im Achsenpunkt einander gleich sind, mit Gliedern von zweiter Ordnung in x_w, y_w an. Da wir uns, wie bereits in der Einleitung bemerkt, auf Kaustikflächen beschränken, die in der untersuchten Umgebung regulär sind, können wir den Fall $\beta_2 = -\frac{1}{2\alpha_0}$ ausschließen, weil er einem unendlichen Wert für die Krümmung der Kaustikfläche im Koordinatenursprung entspricht. Wir können also in der Entwicklung der Wurzel y_w als von erster Ordnung klein betrachten und erhalten bei Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter und höherer Ordnung klein sind.

$$\sqrt{(x - x_w)^2 + (y - y_w)^2 + z_w^2} = \alpha_0 - \frac{x x_w}{\alpha_0} + \frac{x_w^3}{6C\alpha_0^3}, \quad (23)$$

d. h. einen Ausdruck, der weder y noch y_w enthält und dieselbe Intensitätsverteilung liefert wie im zweidimensionalen Fall.

Bei Erweiterung der Überlegungen auf die Umgebung singularer Kaustikpunkte dürften vor allem die Fälle von praktischem Interesse sein, daß

1. der Koeffizient a in (1) verschwindet und die Kaustik eine Spitze oder Schneide besitzt, derart, daß der Schnitt der x - z -Ebene mit der Kaustikfläche im Koordinatenursprung unendliche Krümmung hat und

2. $\beta_2 = -\frac{1}{2\alpha_0}$ ist, d. h. die Kaustik eine Schneide hat derart, daß der Schnitt der x - y -Ebene mit der Kaustikfläche im Koordinatenursprung unendliche Krümmung besitzt.

In beiden Fällen kann die Rechnung entsprechend der oben für reguläre Kaustikbereiche durchgeführten angesetzt werden. Man muß sich nur jeweils überlegen, von welcher Ordnung in x bzw. y die ersten Glieder der auftretenden Reihenentwicklungen sind.

Beispiel: Elektronenbewegung im homogenen elektrischen Feld

Die bisherigen Überlegungen machten von Begriffen der geometrischen Optik (Bahnen bzw. Lichtstrahlen, Kaustik als Hüllfläche der Bahnen, Wellenflächen als Orthogonaltrajektorien der Gesamtheit der in der Ebene $z = 0$ angelegten Bahntangenten) Gebrauch, um daraus die Daten für die wellenoptische Berechnung der Intensitätsverteilung zu entnehmen. Wir wollen nun die Elektronenbewegung im homogenen elektrischen Feld als Beispiel dafür behandeln, daß man ein entsprechendes Ergebnis auch ohne den Umweg über die geometrisch-optische Näherung erhalten kann. Im homogenen elektrischen Feld mit der Feld-

stärke F lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - e F x \psi = E \psi. \quad (24)$$

Der Ansatz

$$\psi(x, y, z) = \exp [i(k_y y + k_z z)] f(x) \quad (25)$$

führt auf

$$f''(x) + \frac{2m e F}{\hbar^2} x f(x) = 0, \quad (26)$$

wenn wir das Potential so normieren, daß $E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2)$ wird. Die entsprechenden geometrisch-optischen Teilchenbahnen sind also Wurfparabeln mit dem Scheitel in der Ebene $x=0$. Diejenige Lösung von (26), welche für $x \rightarrow -\infty$ exponentiell gegen Null abklingt, kann in der Form

$$f(x) = \int_0^\infty \cos \left(t^3 - \sqrt{\frac{6m e F}{\hbar^2}} x t \right) dt \quad (27)$$

geschrieben werden, d.h. die Intensitätsverteilung $|\psi(x)|^2$ stimmt mit der aus (19) folgenden überein, wenn

$$C k^2 = \frac{m e F}{\hbar^2}. \quad (28)$$

Da für C nach (7) in unserem Fall die Scheitelkrümmung $e m F / \hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)$ der geometrisch-optischen Bahnen und $k^2 = k_y^2 + k_z^2$ einzusetzen ist, ist (28) in der Tat eine Identität. Die direkte wellenmechanische Rechnung liefert also dasselbe Ergebnis wie die Konstruktion der virtuellen Wellenfläche aus den Bahntangenten.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Die Anlagerung von Zerfallsprodukten der natürlichen Emanationen an elektrisch geladene Aerosole (Schwebstoffe)

Von
LARS LASSEN

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1961)

In a previous paper an equation was derived for the attachment of the decay products of radon and thoron to aerosol particles. Considering the deposition to be solely governed by *thermal* diffusion (not by electrostatic forces) and assuming a quasi-stationary density distribution for the diffusing atoms, it was shown that the attached activity is proportional to

$$R^2/(1 + hR)$$

where R is the particle radius and $h = 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at NTP.

As most aerosols in nature are electrically charged it is shown in the following paper how the diffusion process is modified by the influence of electrostatic forces between diffusing ions and charged aerosol particles. For the frequently occurring case of a *symmetrically bipolar charged* aerosol and *ion* diffusion it is furthermore shown that the attached activity is proportional to

$$\frac{R^2 F(R, \kappa)}{(1 + hR)}$$

where κ is dependent on the electrostatic charge and the radius of the aerosol particles. Applying this equation to the deposition of natural radioactivity on atmospheric aerosols and assuming that particle size-distribution can be roughly approximated by a law $N(R) = \text{const} \cdot R^{-3}$ in the range $10^{-6} \text{ cm} \leq R \leq 10^{-3} \text{ cm}$ calculation shows that 90 to 95% of the total natural radioactivity should be attached to particles smaller than $R = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ and as much as 50 to 75% to particles smaller than $R = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. It is concluded that the distribution of natural radioactivity on the different particle sizes in atmospheric and artificial aerosols is fundamentally dependent upon the diffusion process, including ionic diffusion.

1. Einleitung

Bereits früher^{1,2} haben wir untersucht, wie sich die Zerfallsprodukte der natürlichen Emanationen Radon und Thoron bei der Anlagerung an Aerosole auf deren verschiedene Partikelgrößen verteilen. Dabei erfolgt die Anlagerung an elektrisch neutrale oder nur schwach geladene

¹ LASSEN, L., u. G. RAU: Z. Physik **160**, 504 (1960). Im folgenden als I zitiert.

² LASSEN, L., u. H. WEICKSEL: Z. Physik **161**, 339 (1961).

Schwebstoffe durch thermische Diffusion, unabhängig davon, ob die diffundierenden Zerfallsprodukte als neutrale Atome oder Ionen vorliegen. Für diesen Fall ergibt sich theoretisch, daß die an kugelförmige Partikel vom Radius R angelagerte Aktivitätsmenge proportional ist zu $R^2/(1+hR)$ [s. Gl. (I.4)]. Hierbei besitzt die Konstante h für Luft unter Normalbedingungen den Zahlenwert $h = 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die genannte Größenabhängigkeit der Anlagerung konnte in I im Bereich $R = 0,04$ bis $0,6 \mu$ an monodispersen Dioctylphthalat-Nebeln sowie Polystyrolkugeln experimentell bestätigt werden. Für Teilchengrößen oberhalb $R = 10^{-4} \text{ cm}$ wird $hR \gg 1$, so daß sich hier für die radioaktive Beladung ein einfacher *radienproportionaler* Verlauf ergibt. Dieser Grenzfall der obigen Beladungsformel wurde in ² mit einem polydispersen Wachs-aerosol ($R = 0,7$ bis 5μ) experimentell verifiziert.

Da natürliche Aerosole in der Regel elektrisch geladen sind, werden im folgenden die in I abgeleiteten Diffusionsgleichungen unter Einbeziehung der dort vernachlässigten elektrostatischen Kräfte erweitert. Dabei zeigt es sich insbesondere, daß für den relativ häufig auftretenden Fall symmetrisch *bipolar* aufgeladener Aerosole und *Ionen*-Diffusion der nach Gl. (I.4) abgeleitete Diffusionsstrom einfach mit einem Faktor zu multiplizieren ist, der vom Radius und der (mittleren) Ladung der Teilchen abhängt. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die zu erwartende Verteilung der natürlichen Radioaktivität auf die verschiedenen Partikelgrößen im atmosphärischen Aerosol diskutiert.

2. Theorie der Anlagerung radioaktiver Ionen an elektrisch geladene Aerosole durch Ionen-Diffusion

Wir wollen die radioaktive Anlagerung unter denselben Bedingungen wie früher berechnen (s. I, Abschn. 2), jetzt aber voraussetzen, daß sowohl die Aerosol-Partikel als auch die diffundierenden radioaktiven Atome elektrisch geladen sind. Dabei soll der Ladungszustand des Aerosols fest vorgegeben sein, d.h. insbesondere auch seine Änderung durch den Anlagerungsvorgang selbst außer acht gelassen werden.

Diese Festsetzung ist sicher vernünftig. Einmal können wir uns ohne Einschränkung auf die Diffusion *einfach* geladener Ionen beschränken. Zum anderen ist die (Teilchen-)Konzentration der diffundierenden Ionen in praktisch allen interessierenden Fällen kleiner oder höchstens von der gleichen Größenordnung wie die (Teilchen-)Konzentration des betreffenden Aerosols, so daß sich während des ganzen Anlagerungsvorganges im Mittel höchstens etwa *ein* radioaktives Ion an jedes Schwebeteilchen anlagert, wodurch sich dessen Ladung also maximal um *eine* Elementarladung ändern kann. In der freien Atmosphäre ist das sicher erfüllt. Den dort gemessenen Werten für die natürliche Radioaktivität³ (im Mittel 10^{-10} Curie/m³ bzw. $5 \cdot 10^{-12}$ Curie/m³ für ein Reihenglied der Zerfallsprodukte von Radium- bzw. Thoriumemanation) entsprechen *Atomzahlen* von 10^{-3} bis 10^{-2} /cm³,

³ SCHUMANN, G.: Arch. Meteor., Geophys. u. Bioklim. A 9, 204 (1956).

während die Aerosolkonzentrationen auch in relativ sauberer Luft um mindestens 4 bis 5 Zehnerpotenzen größer sind. Bei Laboruntersuchungen wird man es dagegen in der Regel mit Luftvolumina von der Größenordnung Kubikmeter und Aktivitäten von maximal einigen Mikrocurie/Liter Emanation zu tun haben. Dem entsprechen Atomzahlen der Zerfallsprodukte von einigen 10^3 bis $10^6/\text{cm}^3$, wobei die verwendeten Aerosolkonzentrationen meistens in derselben Größenordnung oder sogar darüber liegen.

Wir betrachten also zunächst den Fall, daß eine einzige Kugel vom Radius R und der Ladung ne (n Zahl der Elementarladungen e) in ein (gegen den Kugelradius) großes Volumen gebracht wird, das homogen mit radioaktiven Ionen (Ladung e , Beweglichkeit B , Konzentration c_∞) gefüllt ist. Die Grenzbedingungen wollen wir analog I für den vorliegenden Fall folgendermaßen festlegen: Im ganzen Raum außerhalb der Kugel sei die Dichte des Diffusionsstroms gegeben durch

$$-Bc \operatorname{grad} \varphi - D \operatorname{grad} c$$

(D, c = Diffusionskoeffizient bzw. Konzentration der diffundierenden Ionen; φ = Potential der elektrischen Kräfte). Der rechte Term ist die in I ausschließlich betrachtete thermische Molekulardiffusion. Dieser überlagert sich hier die (radiale) Bewegung im Potential φ der Kugel mit der Geschwindigkeit $v = BE = -B \operatorname{grad} \varphi$. Auf der Kugeloberfläche selbst vom Radius R sei die Stromdichte dagegen [wiederum in der Näherung Gl. (I.4)] gegeben durch βc_R , wobei c_R die Ionenkonzentration in unmittelbarer Nähe der Kugeloberfläche ist (genauer gesagt im Abstand einer mittleren freien Weglänge λ der diffundierenden Ionen von der Kugeloberfläche). Die Größe β ergibt sich bei Abwesenheit elektrischer Kräfte aus der kinetischen Gastheorie zu $\beta = \bar{v}/4$ (\bar{v} = mittlere gaskinetische Geschwindigkeit der diffundierenden Teilchen). Wir können diesen Wert von β aber auch im vorliegenden Fall näherungsweise verwenden⁴.

Indem wir uns wie in I auf den stationären Fall beschränken, haben wir eine Lösung der Diffusionsgleichung

$$D \Delta c + B \operatorname{grad} c \cdot \operatorname{grad} \varphi = 0$$

zu suchen, die unseren Grenzbedingungen genügt. Die Durchrechnung zeigt nun, daß der wesentliche Beitrag zum Potential vom Coulomb-Term herrührt, während die Bildkräfte erst etwa innerhalb einer mittleren freien Weglänge λ (oder weniger) von der Kugeloberfläche merklichen Einfluß bekommen⁴⁻⁶. Wir setzen deshalb $\varphi = ne/r$. Damit verein-

⁴ ARENDT, P., u. H. KALLMANN: Z. Physik **35**, 421 (1926).

⁵ GUNN, ROSS: J. Meteor. **11**, 339 (1954).

⁶ FUKS, N. A.: The Mechanics of Aerosols. US Army Chemical Warfare Laboratories Special Publication CWL 4-12 (1955).

fachen sich unsere Grenzbedingungen zu

$$\sigma c_R - R^2 \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R} = -h R^2 c_R \quad \left(\sigma = \frac{n e^2}{h T}; \quad h = \frac{\beta}{D} \right). \quad (1)$$

Die kugelsymmetrische stationäre Diffusionsgleichung bekommt die Form

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} - \sigma c \right) = 0. \quad (2)$$

Die Lösung von (2), die die Grenzbedingung (1) erfüllt, lautet:

$$c(r) = c_\infty (C_1 e^{-\sigma/r} + C_2)$$

mit

$$C_1 = \frac{h R^2 + \sigma}{\sigma + h R^2 (1 - e^{-\sigma/R})}; \quad C_2 = \frac{-h R^2 e^{-\sigma/R}}{\sigma + h R^2 (1 - e^{-\sigma/R})}$$

c_∞ ist die mittlere Konzentration der diffundierenden Ionen in größerer Entfernung von der Kugel ($r \rightarrow \infty$).

Hieraus ergibt sich der *totale* Diffusionsstrom auf die Kugel zu

$$\Phi_R^+ = 4\pi R^2 \beta c_R^+ = 4\pi R^2 \beta c_\infty \frac{\sigma e^{-\sigma/R}}{\sigma + h R^2 (1 - e^{-\sigma/R})}. \quad (3)^*$$

(3) gilt für den Fall, daß die elektrischen Ladungen der Kugel und des diffundierenden Ions *gleiches* Vorzeichen besitzen. Im Fall *ungleichen* Vorzeichens ist überall σ durch $-\sigma$ zu ersetzen:

$$\Phi_R^- = 4\pi R^2 \beta c_R^- = 4\pi R^2 \beta c_\infty \frac{\sigma e^{\sigma/R}}{\sigma - h R^2 (1 - e^{\sigma/R})}. \quad (4)^*$$

Beide Ausdrücke (3) und (4) gehen für $\sigma > 0$ (d.h. $n > 0$) in die alte Beziehung Gl. (I.4) über:

$$\Phi_R^0 = 4\pi R^2 \beta c_R^0 = 4\pi R^2 \beta c_\infty \frac{1}{1 + h R}. \quad (5)^*$$

* Die oberen Indizes „plus“, „minus“ bei Φ_R bzw. c_R sollen anzeigen, daß es sich um abstoßende bzw. anziehende elektrische Kräfte zwischen Ion und Aerosolpartikel handelt, während in (5) *keine* elektrischen Kräfte auftreten (Index „Null“). $c^0(r)$ erreicht für Partikelgrößen $R = 10^{-7}$ bis 10^{-3} cm in einer Entfernung $r = 10R$ vom Kugelmittelpunkt etwa 90% des Wertes c_∞ (s. I, Fußnote S. 509). Während dieses für $c^-(r)$ auch bei hohen elektrischen Aufladungen ($\sigma/R = 50$) noch gilt, nähert sich $c^+(r)$ in dem angegebenen Teilchengrößenbereich erst bei $r = 100R$ (für $\sigma/R = 10$) bzw. $r = 500R$ (für $\sigma/R = 50$) etwa bis auf 10% dem Wert c_∞ . Trotzdem kann man auch hier eine *gegenseitige Beeinflussung* der einzelnen Partikel bei der Anlagerung in der Mehrzahl der Fälle ausschließen. In einem Aerosol, das überhaupt eine einigermaßen definierte Teilchengröße besitzen soll, wird nämlich eine obere Grenze für die zulässige Konzentration durch die hierzu notwendige niedrige Koagulationsrate festgelegt. Diese maximal zulässigen Konzentrationen liegen im allgemeinen wesentlich unterhalb der zur Vermeidung gegenseitiger Beeinflussung notwendigen Teilchenabstände. Ausnahmen können eventuell bei sehr hoch aufgeladenen Teilchen mit Größen oberhalb von einigen μ auftreten.

Die nach (3), (4) und (5) berechneten Verhältnisse

$$\Phi_R^+/\Phi_R^0 \quad \text{bzw.} \quad \Phi_R^-/\Phi_R^0 \quad (6)$$

geben direkt an, wie sich die radioaktive Beladung von Aerosolen bei Anwesenheit elektrisch geladener Teilchen gegenüber der Anlagerung durch rein thermische Diffusion ändert. Für $\sigma \ll R$ ergibt sich

$$\Phi_R^+/\Phi_R^0 = 1 + \sigma/R; \quad \Phi_R^-/\Phi_R^0 = 1 - \sigma/R. \quad (7)$$

Diese Näherung gilt etwa für $n \leq 5 R$ (R gemessen in μ).

Die Anwendung der Ausdrücke (6) setzt voraus, daß man es mit *unipolar* elektrisch geladenen Aerosolen und Ionen gleichen bzw. ungleichen Vorzeichens zu tun hat. Da diese Verhältnisse im Zusammenhang mit der Diffusion radioaktiver Ionen nur selten vorliegen dürften, wollen wir im folgenden einen wichtigen und häufiger auftretenden Fall näher diskutieren.

3. Diffusion radioaktiver Ionen in einem *bipolar* elektrisch aufgeladenen Aerosol

GUNN^{5,7} hat gezeigt, daß Aerosole in einer bipolar ionisierten Atmosphäre einen statistischen *Gleichgewichtszustand* der elektrischen Aufladung erreichen, der durch die Diffusion von Ionen auf die Aerosol-Partikel erzeugt wird. Im Gleichgewicht entspricht die Häufigkeitsverteilung der Ladungen der einzelnen Teilchen einer Gauß-Verteilung, deren Halbwertsbreite im wesentlichen durch den Teilchenradius bestimmt ist. Diese ist für den Fall, daß die *Leitfähigkeiten* der umgebenden Atmosphäre für negative und positive Ionen *gleich* sind, symmetrisch um die Ladung Null*. In diesem Fall existieren also gleichviele negativ wie positiv aufgeladene Aerosol-Partikel, und zu jedem Häufigkeitsintervall mit der Ladung $+ne$ gibt es eine gleiche Zahl von Teilchen mit der Ladung $-ne$. GUNN⁹ gibt an, daß gleiche Leitfähigkeiten in der umgebenden Atmosphäre bei Anwesenheit von Aerosolen praktisch dann auftreten, wenn $N^2 R^2 / I > 10^{-4}$ ist. Dabei ist N die Konzentration der Teilchen vom Radius R und I die Zahl der pro sec und cm^3 gebildeten Ionenpaare. In der unteren freien Atmosphäre ist I etwa 10, so daß hier eine symmetrisch bipolare Aufladung der Aerosole bei $N^2 R^2 > 10^{-3}$ eintreten würde. WOESSNER et al.¹⁰ haben derartige

* Bei ungleichen Leitfähigkeitswerten verschiebt sich das Maximum der Gauß-Kurve von der Ladung Null in Richtung zu derjenigen Polarität, deren Leitfähigkeit überwiegt⁸. Diesen Punkt wollen wir im folgenden nicht betrachten.

⁷ GUNN, ROSS: J. Coll. Sci. **10**, 107 (1955).

⁸ GUNN, ROSS, and R.H. WOESSNER: J. Coll. Sci. **11**, 254 (1956).

⁹ GUNN, ROSS: J. Coll. Sci. **11**, 661 (1956).

¹⁰ WOESSNER, R.H., and ROSS GUNN: J. Coll. Sci. **11**, 69 (1956).

Gleichgewichts-Ladungsverteilungen experimentell nachgewiesen, wobei sie durch künstliche Ionisation die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts von einigen Stunden (bei normaler atmosphärischer Ionisation) auf einige Minuten reduzieren konnten. Für die mittlere statistische Zahl der Ladungen (Wurzel aus der mittleren quadratischen Ladung) auf der positiven bzw. negativen Aerosolfraktion ergibt sich der Wert

$$\bar{n} = (R k T / e^2)^{\frac{1}{2}} \approx 420 R^{\frac{1}{2}} \star. \quad (8)$$

Die Ionendichte in der umgebenden Atmosphäre geht nicht in die Beziehung (8) ein, sie beeinflusst lediglich die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes.

Zusätzlich zu dem bisher Gesagten zeigen Aerosole häufig bereits *unmittelbar nach ihrer Entstehung* eine bipolare Ladungsverteilung. Die mittlere statistische Ladung der positiven bzw. negativen Teilchenfraktion wächst in diesen Fällen ebenfalls mit zunehmendem Teilchenradius an und ist im allgemeinen (außer bei Kondensations-Aerosolen) größer als der Wert \bar{n} in (8) für die Gleichgewichtsverteilung. Das gilt insbesondere für Aerosole, die durch Zerstäuben von Flüssigkeiten oder Pulvern hergestellt wurden (für Einzelheiten siehe z.B. die in ¹¹ angegebene Literatur).

Unabhängig von der jeweiligen Größe der mittleren statistischen Ladung wird man nun eine brauchbare Abschätzung für den Einfluß elektrischer Kräfte auf die Anlagerung radioaktiver Ionen an solche Aerosole bekommen, wenn man an Stelle von (6) das Verhältnis betrachtet

$$F = \frac{\Phi_R^+ + \Phi_R^-}{2 \Phi_R^0}.$$

F ist unmittelbar der *Faktor*, um den sich die Anlagerungsgeschwindigkeit durch elektrische Kräfte bei der Diffusion einfach geladener Ionen in einem bipolar elektrisch aufgeladenen Aerosol gegenüber dem gleichen Vorgang bei Abwesenheit elektrischer Ladungen verändert.

Durch Einsetzen der Werte aus (3), (4) und (5) erhält man (mit $x = \sigma/R = n e^2 / R k T$)

$$F(R, x) = \frac{(1 + hR) (x^2 \mathfrak{C} \mathfrak{O} x + x h R \mathfrak{S} \mathfrak{in} x)}{x^2 + 2 (hR)^2 (\mathfrak{C} \mathfrak{O} x - 1) + 2 x h R \mathfrak{S} \mathfrak{in} x}. \quad (9)$$

Für $n > 0$ ($\sigma, x > 0$) wird $F = 1$ für alle Teilchenradien R . In Fig. 1 sind die nach (9) berechneten Werte von $F(R, x)$ angegeben als Funktion des Partikelradius R für sieben verschiedene (*fest vorgegebene*) Werte

* Bei Zimmertemperatur; R gemessen in cm.

¹¹ GREEN, H. L., and W. R. LANE: Particulate Clouds, Dusts, Smokes and Mists. London 1957.

von n ($n=1, 2 \dots 100$), wobei n als mittlere statistische Zahl der Elementarladungen auf der positiven bzw. negativen Fraktion eines elektrisch bipolar aufgeladenen Aerosols zu verstehen ist. Für h ist der in I angegebene Zahlenwert $h = 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt, der für Luft unter Normalbedingungen gilt. Wie man sieht, ist stets $F \geq 1$. Das bedeutet, daß die Anlagerung in einem bipolar aufgeladenen Aerosol in jedem Fall *schneller* verläuft als der in I betrachtete rein thermische Diffusionsvorgang, vorausgesetzt, daß die Emanations-Zerfallsprodukte als Ionen vorliegen.

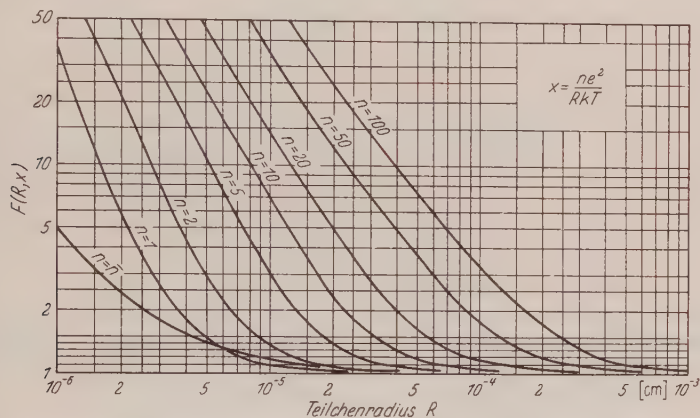


Fig. 1. Ionendiffusion in einem elektrisch bipolar aufgeladenen Aerosol. Der Diffusionsstrom auf Partikel mit dem Radius R und der mittleren statistischen Ladung n ist um den Faktor $F(R, x)$ größer als im Fall rein thermischer Diffusion, d. h. bei Vernachlässigung elektrostatischer Kräfte. Die Kurven sind berechnet nach (9) für Luft unter Normalbedingungen. Der untersten Kurve liegt die Gleichgewichtsladung $n = \bar{n}$ nach (8) zugrunde

Die Kurven in Fig. 1 können direkt mit dem Experiment verglichen werden, wenn man die betreffenden Werte für n und die Teilchengröße kennt. Bei letzterer wird es sich dabei meistens um eine mittlere Teilchengröße handeln, sofern es sich nicht um Experimente mit *monodispersen* Aerosolen handelt. In praktischen Fällen ist die mittlere Ladung n häufig nicht unmittelbar vorgegeben (d. h. z. B. experimentell bestimmt), sondern nur indirekt bekannt durch ihren funktionellen Zusammenhang mit der Teilchengröße R . Als Beispiel hierfür ist die der Gleichgewichtsladung nach (8) ($n = \bar{n} \sim R^{\frac{1}{2}}$; $x \sim R^{-\frac{1}{2}}$) entsprechende (unterste) Kurve in Fig. 1 ebenfalls eingezeichnet. Hier steigt der Einfluß der elektrostatischen Kräfte auf die Anlagerung zu *kleinen* Teilchengrößen hin stark an. Während er für alle Partikelradien $R > 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ weniger als 15 % der reinen thermischen Diffusionsbelastung ausmacht ($F \leq 1,15$), sind bei $R = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ beide Anteile bereits etwa gleich groß ($F = 2$). Insbesondere bei den kleinsten Teilchengrößen ($R \sim 10^{-6} \text{ cm}$) hängt F *empfindlich* vom jeweiligen Wert der mittleren Ladung n ab.

Zur Berechnung der Kurve für $n = \bar{n}$ in Fig. 1 ist noch folgendes zu bemerken: Die Beschreibung der Gleichgewichtsverteilung durch eine Gauß-Kurve gilt in sehr guter Näherung, wenn $RkT/e^2 \gg 1$ ist⁷, d.h. etwa für Teilchenradien $R > 10^{-5}$ cm (bei Zimmertemperatur). \bar{n} nach (8) ist dann die „mittlere Abweichung“ der Ladung vom Wert Null und bedeutet anschaulich, daß ein Gleichgewicht zwischen der mittleren elektrischen (\bar{E}_{el}) und thermischen Energie des Kügelchens erreicht ist: $\bar{E}_{el} = (ne)^2/2R = kT/2$. Für Teilchengrößen unterhalb 10^{-5} cm steigt der Anteil ungeladener Partikel stark an und die Verteilung beschränkt sich auf einen Bereich von *wenigen* Elementarladungen. Hier wird man eine bessere Annäherung erreichen, wenn man für die Gleichgewichtsverteilung eine Boltzmann-Gleichung annimmt:

$$f_n = \frac{\exp(-n^2 e^2 / 2RkT)}{\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(-n^2 e^2 / 2RkT)}. \quad (10)$$

Hierbei ist f_n der Bruchteil der Partikel mit n Ladungen (n entweder positiv oder negativ). Für $R = 1$ bzw. 3 bzw. $5 \cdot 10^{-6}$ cm sind die Werte für f_n nach (10) in ⁶ angegeben. Dabei treten Unterschiede gegenüber der Gauß-Verteilung nach GUNN⁷ unterhalb $R = 3 \cdot 10^{-6}$ cm auf. NOLAN und KENNAN¹² haben in diesem Größenbereich bei Kondensationskernen, die sich im Ladungsgleichgewicht befanden, die Anteile der geladenen bzw. ungeladenen Kerne bestimmt und fanden gute Übereinstimmung mit den nach (10) berechneten Werten.

Zur Bestimmung des resultierenden Wertes $F = \bar{F}$ nach (9) für eine durch (10) gegebene Ladungsverteilung könnte man nun einfach so vorgehen, daß man (bei vorgegebenem Teilchenradius R) zu jedem Wert $n = i$ der Ladung den betreffenden Faktor $F_i = F(R, n=i)$ aus Fig. 1 ermittelt. Da die Teilchen mit der Ladung $n = i$ mit der Häufigkeit f_i vorkommen, ergibt sich \bar{F} zu

$$\bar{F} = \sum_{i=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots} f_i F_i = f_0 + 2 \sum_{i=1, 2, 3, \dots} f_i F_i.$$

Es zeigt sich, daß die so ermittelten Werte für \bar{F} bis herunter zu Teilchengrößen von $R = 1 \cdot 10^{-6}$ cm um maximal 10% von denjenigen abweichen, die man erhält, wenn man in (9) direkt die zum jeweiligen Teilchenradius gehörige mittlere Ladung \bar{n} nach (8) einsetzt. Daher erschien uns das zuletzt genannte Verfahren zur Berechnung der untersten Kurve in Fig. 1 auch bei so kleinen Partikelgrößen gerechtfertigt.

Umgekehrt machen sich die elektrischen Kräfte bei der Anlagerung in wachsendem Maße zu *größeren* Teilchengrößen hin bemerkbar, wenn n stärker als mit der *ersten* Potenz das Radius anwächst. DODD¹³ fand, daß beim Zerstäuben von (nichtleitenden) Flüssigkeiten aus Glasdüsen die so erzeugten Nebel unmittelbar nach ihrer Entstehung eine bipolare Aufladung zeigen, wobei die mittlere *quadratische* Ladung proportional zum *Volumen* der Tröpfchen anwächst. Die mittlere statistische Ladung genügt somit der Beziehung

$$\bar{n} = A(2R)^{\frac{2}{3}}. \quad (11)$$

Der Wert von A hängt von den Eigenschaften der jeweils zerstäubten Flüssigkeit ab und lag bei den von DODD verwendeten, mehrfach

¹² NOLAN, P. J., and E. L. KENNAN: Proc. Roy. Irish Acad. A **52**, 171 (1949).

¹³ DODD, E. E.: J. Appl. Phys. **24**, 73 (1953).

destillierten, sehr reinen Substanzen zwischen $A = 0,32$ (Paraffinöl)* und $A = 4,16$ (Dibutylphthalat). Mit dem durch (11) gegebenen Ausdruck für \bar{n} würde z. B. für $A = 3$ ($\bar{n} = 100$) die Größe F bei einem Teilchenradius $R = 5 \cdot 10^{-4}$ cm den Wert $F = 1,1$ erreichen und zu größeren Werten von R weiter ansteigen. Für $A = 4,16$ und $R = 1 \cdot 10^{-3}$ cm wäre F bereits etwa 1,5.

Die vorstehenden Überlegungen bedürfen noch einer Ergänzung. Bei der Ableitung der Ausdrücke für den Diffusionsstrom [(3), (4) bzw. (9)] hatten wir bisher stillschweigend die Annahme gemacht, daß *alle* Emanations-Zerfallsprodukte bis zu ihrer Anlagerung als *Ionen* vorliegen, wobei deren Vorzeichen — im Fall bipolar aufgeladener Aerosole — auf die Anlagerung keinen Einfluß hat. Nun entstehen zwar die in Frage kommenden Zerfallsprodukte (RaA, RaB, ThB) primär weitgehend als positive Ionen durch Abstreifen von Hüllenelektronen während des Rückstoßes beim vorhergehenden α -Zerfall. Wie weit sie jedoch diesen Ionencharakter bis zu ihrer Anlagerung an größere Kerne oder Aerosole behalten, hängt vom Gehalt der umgebenden Atmosphäre an negativen (Klein-)Ionen ab, mit denen sie rekombinieren und sich dadurch neutralisieren könnten (Elektron-Ion-Rekombination ist demgegenüber vernachlässigbar).

Wir wollen die Verhältnisse in der unteren freien Atmosphäre betrachten. Da deren Gehalt an Kleinionen und größeren Partikeln je nach den meteorologischen Bedingungen und der Zahl und Stärke lokaler kernbildender Quellen außerordentlich schwanken kann, nehmen wir zur Vereinfachung einer quantitativen Abschätzung an, daß in relativ sauberer Luft im Kubikzentimeter $5 \cdot 10^2$ Kleinionen und $5 \cdot 10^3$ Kerne mit $R = 10^{-5}$ cm vorhanden sind. Unter diesen Bedingungen ergibt sich die mittlere Lebensdauer der Kleinionen gegenüber Ion-Ion-Rekombination zu 20 min¹⁴, während die in I definierte Anlagerungszeit der radioaktiven Zerfallsprodukte an die Kerne nur etwa 1 min beträgt. Bei einer Kleinionenkonzentration von 10^3 cm⁻³ und Kernzahl ebenfalls 10^3 cm⁻³ (diese Werte gelten für bereits sehr saubere Luft) ist die Anlagerungszeit immer noch nur halb so groß wie die (oben definierte) Lebensdauer der Ionen. Im allgemeinen verschwinden also in der unteren Atmosphäre die Kleinionen (und ebenfalls die Emanations-Zerfallsprodukte) durch Anlagerung an größerer Kerne und Aerosole, *bevor* sie sich durch Ion-Ion-Rekombination neutralisieren oder umladen können, da häufig noch wesentlich höhere Kernzahlen als die zuerst genannten 5000 cm⁻³ auftreten. Jedoch muß in den Fällen, in denen die Vermutung besteht, daß ein erheblicher Anteil der diffundierenden Zerfallsprodukte elektrisch neutral ist, diese Tatsache berücksichtigt werden, da sich neutrale Atome *immer* nach den in I abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten an Aerosole anlagern, unabhängig von deren elektrischem Aufladungszustand. Die Unterscheidung zwischen radioaktiven (neutralen) Atomen bzw. Ionen bei der Anlagerung ist allerdings auch hier nur dann erforderlich, wenn der Faktor F nach (9) merklich vom Wert $F = 1$ abweicht.

Wir können jetzt Gl. (I.5) so erweitern, daß alle genannten Fälle erfaßt werden. Dazu berücksichtigen wir gleich, daß sich die einzelnen Aerosolpartikel im allgemeinen gegenseitig nicht in der radioaktiven Beladung beeinflussen (s. Fußnote S. 366). Als endgültigen Ausdruck

* R gemessen in μ .

¹⁴ MÜHLEISEN, R.: Atmosphärische Elektrizität. In Handbuch der Physik, Bd. 48, S. 541 ff., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

für den Diffusionsstrom auf ein bipolar elektrisch aufgeladenes Aerosol, das aus kugelförmigen Partikeln vom Radius R und der Konzentration $N(R)$ besteht, erhalten wir

$$\Phi_R = 4\pi R^2 \beta N(R) c_\infty \frac{p_1 + p_2 F(R, x)}{1 + hR}. \quad (15)$$

Hierbei ist c_∞ die *gesamte* Konzentration der diffundierenden radioaktiven Zerfallsprodukte, die zu einem Bruchteil p_1 aus neutralen Atomen und entsprechend einem Anteil $p_2 = 1 - p_1$ Ionen bestehen können (letztere unabhängig vom Vorzeichen). Es gilt stets $p_1 + p_2 = 1$; $0 \leq p_1, p_2 \leq 1$. Für elektrisch neutrale Aerosole wird $F(R, x) = 1$ für alle Teilchengrößen, und (15) geht in die alte Beziehung Gl. (I.5) über. Genaue Werte für p_1 bzw. p_2 dürften meistens nur schwer zu ermitteln sein. Man wird aber in der Mehrzahl der Fälle $p_2 \approx 1$ und $p_1 \approx 0$ annehmen können. Die Größe $F(R, x)$ kann unmittelbar aus Fig. 1 entnommen bzw. nach (9) berechnet werden, wenn man die Größe und mittlere statistische Ladung der Teilchen kennt.

4. Diskussion

Der Ausdruck (15) kann als allgemeinste Form für die pro Zeiteinheit auf elektrisch bipolar aufgeladene Aerosole diffundierende Menge an Emanations-Zerfallsprodukten angesehen werden, solange die zu seiner Ableitung benutzten Voraussetzungen erfüllt sind. Das bedeutet einmal, daß sein Gültigkeitsbereich nach oben hin etwa bis zu Teilchengrößen $R = 10^{-3}$ cm reicht. Größere Partikel können wegen ihres Absinkens im Schwerfeld der Erde nicht mehr als *ruhend* gegenüber der umgebenden Luft angesehen werden, wodurch die Diffusion auf solche Teilchen um so stärker modifiziert wird, je größer ihre Sinkgeschwindigkeit ist. Dieser Effekt braucht aber im vorliegenden Fall nicht berücksichtigt zu werden, da die radioaktive Beladung von Aerosolen hauptsächlich im Hinblick auf die Vorgänge in der freien Atmosphäre von Interesse ist und hier Partikel oberhalb 10μ Größe wegen ihrer großen Sedimentationsgeschwindigkeit zahlenmäßig nicht ins Gewicht fallen.

Weiterhin haben wir bei der Ableitung von (15) außer acht gelassen, daß in gewissen Fällen (elektrische Doppelschichten, kristalline Strukturen) eine *selektive* Adsorption von Ionen an Partikeloberflächen auftreten kann. Dieser Punkt ist im einzelnen außerordentlich komplex. Aus den bereits mehrfach zitierten Untersuchungen von GUNN über die *elektrische* Aufladung von Aerosolen kann man aber schließen, daß auch die radioaktive Beladung durch selektive Effekte an der Teilchenoberfläche nicht entscheidend beeinflußt wird, sondern im wesentlichen durch den Diffusionsvorgang bestimmt ist.

Wie bereits bemerkt, können in der freien Atmosphäre das Teilchengrößenspektrum des Aerosols und dessen elektrischer Aufladungszustand örtlich und zeitlich stark variieren. Abweichungen der Partikel von der Kugelgestalt oder das Auftreten erheblicher überschüssiger elektrischer Ladungen, wie sie gelegentlich in größeren Bereichen der Atmosphäre beobachtet werden, entsprechen nicht den zur Ableitung von (15) gemachten Voraussetzungen. Wir wollen trotzdem annehmen, daß die radioaktive Beladung atmosphärischer Aerosole in Abhängigkeit von deren Größe und elektrischer Ladung durch (15) im Mittel richtig wiedergegeben wird, wenn man zur Berechnung von $F(R, x)$ die Gleichgewichtsladung nach (8) verwendet. Um quantitative Aussagen über die Verteilung der Aktivität auf die verschiedenen Partikelgrößen machen zu können, setzen wir für $N(R)$ grob vereinfachend ein Teilchengrößenspektrum der Form $N(R) = \text{const} \cdot R^{-3}$ ein. Ebenfalls vereinfachend wollen wir uns auf den Teilchengrößenbereich $10^{-6} \text{ cm} \leq R \leq 10^{-3} \text{ cm}$ beschränken und annehmen, daß das R^{-3} -Gesetz in diesem ganzen Bereich gilt.

Wir erhalten mit der genannten Größenverteilung und $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = 1$ aus (15)

$$A(R) = \text{const} \frac{F(R, x(n = \bar{n}))}{R(1 + hR)}. \quad (16)$$

$A(R)$ ist unmittelbar die zu erwartende Verteilung der Emanationsfolgeprodukte (d.h. der natürlichen Radioaktivität) auf die verschiedenen Partikelgrößen im atmosphärischen Aerosol. Aus (16) folgt sofort durch Integration über R die *integrale* Aktivitätsverteilung, d.h. die gesamte Aktivität, die sich auf Teilchen mit dem Radius $< R$ befindet. Diese ist in Fig. 2 (in % der im *gesamten* Bereich $R = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ cm}$ angelagerten Aktivitätsmenge) angegeben (obere Kurve *). Zum Vergleich zeigt die untere Kurve die integrale Aktivitätsverteilung für den Fall rein thermischer Molekulardiffusion ($F = 1$). Sämtliche nach (15) möglichen anderen Werte von ϕ_1 bzw. ϕ_2 würden Aktivitätsverteilungen liefern, die zwischen den beiden Kurven der Fig. 2 liegen.

Es ist also zu erwarten, daß praktisch die gesamte natürliche Radioaktivität der freien Atmosphäre an Aerosole mit Teilchengrößen unterhalb von einigen 10^{-5} cm angelagert ist. Dabei sollte sich — bei der oben angenommenen Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols — 50 bis 75 % der Aktivität bereits auf Partikeln befinden, die kleiner als etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ sind. Die Tatsache, daß die kleinen Teilchen den über-

* Bei der Berechnung der oberen Kurve in Fig. 2 haben wir zur Vereinfachung Gl. (16) in ihrem Gültigkeitsbereich durch das einfache Potenzgesetz $A(R) = \text{const} \cdot R^{-1,865}$ ersetzt, was für diesen Zweck in guter Näherung erfüllt ist, wenn man der Berechnung von $F(R, x)$ die Gleichgewichtsladung nach (8) zugrunde legt. Die untere Kurve ist dagegen direkt aus (16) gewonnen mit $F = 1$.

wiegenden Teil der Aktivität tragen, ist dabei natürlich im wesentlichen durch ihre zahlenmäßige Häufigkeit bedingt. Die größte Unsicherheit bei der Frage, inwieweit der Verlauf der Kurven in Fig. 2 im einzelnen als charakteristisch für die Verteilung der atmosphärischen Radioaktivität angesehen werden kann, wird deswegen in der Angabe eines „charakteristischen“ Teilchengrößenspektrums des natürlichen Aerosols liegen. Zahlreiche Messungen in kernreicher Luft über dem Kontinent haben gezeigt, daß atmosphärische Aerosole eine Größenverteilung besitzen, die oberhalb $R = 10^{-5}$ cm durch ein Gesetz $dN(R)/d(\log R) = \text{const} \cdot R^{-3}$ (d.h. $N(R) = \text{const} \cdot R^{-4}$) wiedergegeben wird¹⁵. Zwischen

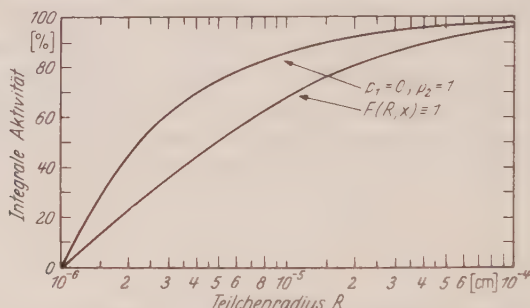


Fig. 2. Integrale Aktivitätsverteilung von Emanations-Zerfallsprodukten im atmosphärischen Aerosol. Die Kurven sind berechnet unter Zugrundelegung eines Teilchengrößenspektrums $N(R) = \text{const} \cdot R^{-3}$ für $10^{-6} \text{ cm} \leq R \leq 10^{-3} \text{ cm}$. Die obere Kurve entspricht der Diffusion von radioaktiven Ionen bei elektrisch bipolarer Aufladung der Aerosolpartikel (Gleichgewichtsladung). Bei der unteren Kurve ist der Einfluß elektrostatischer Kräfte auf die Anlagerung nicht berücksichtigt

$R = 10^{-6} \text{ cm}$ und $R = 10^{-5} \text{ cm}$ tritt dagegen im allgemeinen ein Maximum in der Verteilungskurve auf, dessen Lage und Breite von Fall zu Fall verschieden ist. Diesem Verhalten haben wir bei der Berechnung der Kurven in Fig. 2 pauschal — und, wie bereits bemerkt, stark vereinfachend — dadurch Rechnung getragen, daß wir eine zwar insgesamt flacher aber dafür einheitlich abfallende Größenverteilung verwendet haben. Die Berechnung der integralen Aktivitätsverteilungs-Kurven mit „besseren“ Teilchengrößenspektren wird zwar Abweichungen im Kurvenverlauf gegenüber Fig. 2 erbringen, dürfte aber nichts an der Aussage ändern, daß etwa 90% der natürlichen Radioaktivität an Aerosolen mit $R < 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ angelagert sein sollte. Ebenso bedeutet die hier durchweg erfolgte Beschränkung auf Teilchengrößen oberhalb 10^{-6} cm Radius keine ernstliche Vernachlässigung, da die an noch kleinere Partikel angelagerte Aktivitätsmenge im Mittel höchstens einige Prozent der Gesamtaktivität ausmachen wird, obwohl der Faktor $F(R, x)$ bei sehr kleinen Teilchen stark anwächst und z. B. den Wert $F = 350$ für $R = 10^{-7} \text{ cm}$ erreicht.

¹⁵ JUNGE, C. E.: Atmospheric Chemistry. In: Advances in Geophysics, Vol. 4. New York 1958.

Experimentelle Daten aus der freien Atmosphäre, die einen *de-taillierten* Vergleich mit den Kurven der Fig. 2 zuließen, liegen bisher noch nicht vor. WILKENING¹⁶ gibt als Resultat von Untersuchungen an atmosphärischer Freiluft an, daß 90% der Gesamtaktivität an Teilchengrößen unterhalb $R = 2 \cdot 10^{-6}$ cm angelagert gewesen sei. Auf Grund der bereits in I geäußerten Einwände sind jedoch die von WILKENING genannten Werte für die Teilchenradien wahrscheinlich zu niedrig. Weiterhin hat SHAPIRO¹⁷ Außenluft in einer 1 m³ großen Testkammer mit Radium-Emanation angereichert und nach einer Anlagerungszeit von 6 Std untersucht. Er fand für die aktiven Kerne einen mittleren Diffusionskoeffizienten von $10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec, entsprechend $R = 4 - 8 \cdot 10^{-6}$ cm. Da SHAPIRO keine Angaben über die Aerosolkonzentrationen bei seinen Experimenten macht, ist nicht bekannt, wie weit sich das Größenspektrum des Aerosols durch Koagulation bzw. Sedimentation während der Aufenthaltsdauer in seiner Kammer verändert hatte. Man kann aber sicherlich annehmen, daß die Resultate von SHAPIRO wenigstens insofern eine Bestätigung der Kurven in Fig. 2 bedeuten, als sie den Teilchengrößenbereich richtig wiedergeben, in dem der Hauptanteil der natürlichen Radioaktivität zu erwarten ist.

Mit wachsender Entfernung vom Erdboden nimmt normalerweise die Zahl der größeren Kerne ab bei gleichzeitigem Anstieg der Kleinionenkonzentration. Deshalb sind in größeren Höhen die Leitfähigkeiten λ_- bzw. λ_+ für negative bzw. positive Ionen nicht mehr gleich, sondern nähern sich — wegen der größeren Beweglichkeit B_- der negativen Ionen — dem Verhältnis $\lambda_-/\lambda_+ = B_-/B_+ \cong 1,4$. Dieser Unterschied in den Leitfähigkeitswerten hat zur Folge, daß die elektrische Gleichgewichtsladung der Aerosole nicht mehr symmetrisch um die Ladung Null verteilt ist, sondern daß sich das Maximum der Gauß-Kurve in Richtung zu negativen Ladungen hin verschiebt. Hierdurch könnten sich für die *radioaktive* Beladung der Teilchen Unterschiede gegenüber dem nach (16) zu erwartenden Verlauf ergeben. Der Beitrag derartiger Luftschichten zum Gesamtvorgang der radioaktiven Beladung des atmosphärischen Aerosols dürfte aber nur gering sein, da die Emanation und deren Folgeprodukte nur durch *Vertikalaustausch* der Atmosphäre in größere Höhen gelangen können. Durch den vertikalen Austausch werden aber im allgemeinen gleichzeitig mit den radioaktiven Substanzen eine genügende Menge größerer Kerne in *derselben* Luftmasse mitgeführt, so daß in den Bereichen der Atmosphäre, in denen sich noch ein merklicher Anteil Emanation bzw. Folgeprodukte befindet, immer auch genügend Kerne vorhanden sind. Da sich die Austauschvorgänge in der Regel in den bodennahen Luftschichten abspielen, wird sich die radioaktive Beladung des natürlichen Aerosols im wesentlichen in den untersten Kilometern der Troposphäre vollziehen. Hier hat das Absinken von Temperatur und Luftdruck mit der Höhe für die Konstante h in (16) eine Abnahme von etwa 10%/km zur Folge, was im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß trotz der notwendigerweise stark vereinfachenden Annahmen bei den vorstehenden Überlegungen

¹⁶ WILKENING, M.H.: Rev. Sci. Instrum. **23**, 13 (1952).

¹⁷ SHAPIRO, J.: University of Rochester Report UR-461 (1956).

berechtigte Hoffnung besteht, daß die Verteilung der natürlichen Radioaktivität auf die verschiedenen Teilchengrößen im atmosphärischen Aerosol durch Gl. (15) im Mittel in befriedigender Weise wiedergegeben wird, wenn man der Berechnung von $F(R, x)$ die Gleichgewichtsladung nach (8) zugrunde legt. Hierbei ist zu erwarten, daß die Mehrzahl der Emanations-Zerfallsprodukte *vor* der Anlagerung als Ionen vorliegen ($p_1 \approx 0$; $p_2 \approx 1$). Inwieweit die integrale Aktivitätsverteilung in der Atmosphäre *im einzelnen* Gl. (16) bzw. dem Kurvenverlauf nach Fig. 2 folgt, kann aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material noch nicht entschieden werden. Zukünftige Experimente zur Klärung dieser Frage können durch die Kenntnis der Beladungsfunktion Gl. (15) gleichzeitig eine neue Möglichkeit zum Studium des Teilchengrößenspektrums im natürlichen Aerosol bedeuten.

Herrn Professor Dr. O. HAXEL möchte ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und für Diskussionen danken.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Lichtelektrische Messungen an stark gestörten Zinn-, Blei- und Cadmiumschichten

Von

FRIEDHOLD BAUMANN

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1961)

Thin films of Sn, Pb and Cd are produced by quenching condensation at low temperatures. The photoelectric emission and the electrical resistivity are measured after condensation and during annealing. In the case of Sn and Pb both the electrical resistance and the photoelectric sensitivity decrease during annealing. The resistance of Cd-films shows the same behaviour, but the photoelectric sensitivity is lowered only above 90 °K.

§ 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit eingehenden Untersuchungen an abschreckend kondensierten Metallschichten wurden in einer früheren Arbeit lichtelektrische Messungen ausgeführt¹. Sie sollen durch die vorliegende Untersuchung vervollständigt werden.

Bei den früheren Messungen zeigte sich, wie bereits SUHRMANN und PIETRZYK² fanden, daß die Schichten ihre nach dem Aufdampfen zunächst große lichtelektrische Empfindlichkeit mit dem Tempern verringern. Es war naheliegend, diese Verringerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern unmittelbar mit der Abnahme der Konzentration der Störungen in Verbindung zu bringen. Gitterstörungen ermöglichen ebenso wie Oberflächen die Erzeugung von Photoelektronen durch Lichtquanten. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Ausscheiden der Störungen konnte so durch eine verringerte Anregung der Elektronen gedeutet werden¹. Hiernach würde man einen linearen Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und Störgrad erwarten können.

Zur Vervollständigung der früheren Arbeit werden weitere Messungen an Zinn- und Bleischichten in möglichst vielen, verschiedenen Temperaturzuständen durchgeführt. Ferner werden die Messungen auch auf Cadmiumschichten ausgedehnt. Als Maß für die Konzentration der Gitterstörungen dient der elektrische Restwiderstand. Experimentelle Einzelheiten wurden bereits früher beschrieben. Größte Sorgfalt wird auf gutes

¹ BAUMANN, F.: Z. Physik **158**, 607 (1960).

² SUHRMANN, R., u. J. PIETRZYK: Z. Physik **122**, 600 (1944).

Vakuum gelegt, um eine Oberflächenvergiftung durch Restgase zu verhindern. Zu diesem Zweck ist die Meßzelle von Abschirmungen umgeben, die sich stets auf 20 °K befinden.

§ 2. Ergebnisse

Die Messungen liefern den Photostrom bezogen auf die auffallende Lichtleistung. Dies Verhältnis, im folgenden als lichtelektrische Empfindlichkeit I (in $\mu\text{A}/\text{W}$) bezeichnet, wird in Abhängigkeit von der

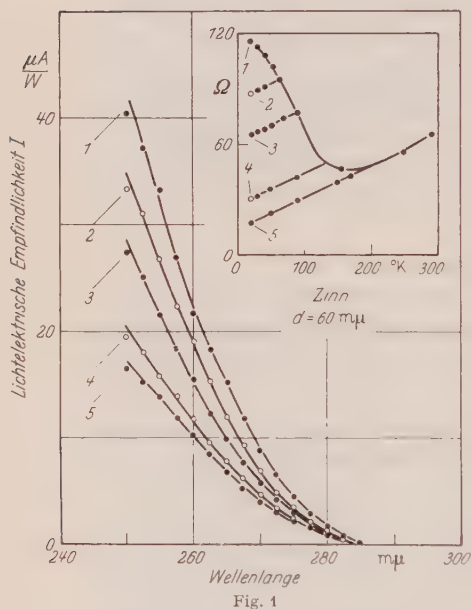


Fig. 1

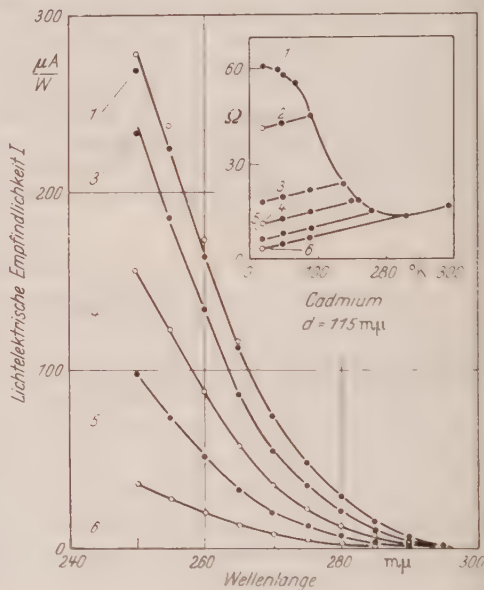


Fig. 2

Fig. 1 u. 2. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit und elektrischer Widerstand einer Zinnschicht und einer Cadmiumschicht. Mit 1, 2, ... sind in den Teilbildern die Temperzustände der Schichten bezeichnet, bei denen auch jeweils die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven 1, 2, ... gemessen sind. Die Schichten sind stets bei 20 °K aufgedampft. Ebenso sind alle lichtelektrischen Messungen bei 20 °K ausgeführt

Wellenlänge ermittelt. In Fig. 1 soll nochmals das typische Verhalten einer Zinnschicht wiedergegeben werden. Es sind die Ergebnisse von fünf lichtelektrischen Messungen aufgetragen. Sie stimmen völlig mit den früher ermittelten Werten überein. Im rechten, oberen Teilbild der Figur ist das Widerstandsverhalten der Schicht dargestellt. Die Kurve 1 gibt die spektrale Empfindlichkeit der Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen wieder. Bereits nach einem geringfügigen Tempern nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit ab. Das zeigt Kurve 2, welche nach Erwärmen der Schicht auf etwa 40 °K ermittelt ist. Entsprechendes gilt für die Meßkurven, die man nach weiterem Tempern erhält. Bei

allen Zinnschichten wird sogleich mit dem Abbau des Restwiderstandes die lichtelektrische Empfindlichkeit im ganzen Meßbereich verringert. Auch abschreckend kondensierte Bleischichten zeigen dieses Verhalten¹. Auf quantitative Unterschiede im Verhalten der Zinn- und Bleischichten wird später eingegangen.

Cadmiumschichten zeigen ein anderes Verhalten. Es ist in Fig. 2 dargestellt. Auch hier gibt die Kurve 1 die spektrale Empfindlichkeit der Schicht gleich nach dem Aufdampfen wieder. Obwohl sich der Widerstand der Schicht nach Tempern auf etwa 90 °K um annähernd ein Drittel des ursprünglichen Wertes verkleinert (Zustand 1 \rightarrow 2), verringert sich die spektrale Empfindlichkeit nicht. In der Nähe der langwelligen Grenze sind die Änderungen so klein, daß die Werte der Kurven 1 (•) und 2 (o) nicht mehr getrennt eingezeichnet werden können. Auf der kurzwelligen Seite (für $\lambda < 265 \text{ m}\mu$) liegen die Meßpunkte im Zustand 2 sogar ein wenig oberhalb der Kurve 1. Erst nach Tempern der Schicht über etwa 90 °K nimmt auch hier die lichtelektrische Empfindlichkeit ab, wie es von den anderen Schichten her bekannt ist (Kurven 3 bis 6).

Bevor die Ergebnisse diskutiert werden, sollen sie in einer Figur zusammengefaßt werden. Zu diesem Zweck sind die lichtelektrischen Messungen nach einer von FOWLER³ vorgeschlagenen Auftragung ausgewertet, wobei eine für tiefe Temperaturen gültige Näherung¹ benutzt wird*. Die Fowlersche Auswertung liefert die Mengenkonstante und die Austrittsarbeit des Metalles, die sich bei den vorliegenden Messungen nur sehr geringfügig ändert. Die Mengenkonstante kann als ein von der Frequenz unabhängiges Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit angesehen werden.

In Fig. 3 ist die Mengenkonstante M in Abhängigkeit von einem relativen Restwiderstand r der Schichten aufgetragen. Dieser soll versuchsweise als ein Maß für den Störgrad benutzt werden. Er wird gebildet aus dem Quotienten von R_n , dem Restwiderstand, und $R_t(\theta)$, dem temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes bei der charakteristischen Temperatur θ ⁴. Durch diese Normierung wird die verschiedene Leitfähigkeit der drei Metalle berücksichtigt.

Zunächst sieht man aus Fig. 3, daß beim Zinn (•) im ganzen Meßbereich die lichtelektrische Empfindlichkeit linear mit dem Widerstands-

* Im Gegensatz zu den Blei- und Zinnschichten, bei denen alle Meßpunkte auf „Fowler-Geraden“ liegen, lassen sich beim Cadmium nur die langwellig liegenden Werte ($\lambda > 265 \text{ m}\mu$) durch eine Fowler-Gerade verbinden. Bei der Auswertung werden daher nur diese Werte berücksichtigt.

³ FOWLER, R.H.: Phys. Rev. **38**, 45 (1931).

⁴ American Institute of Physics Handbook, vol. 4—49 (1957). θ -Werte für: Blei 96 °K, Cadmium 165 °K, Zinn 195 °K.

verhältnis r und damit auch mit dem Restwiderstand R_{Ω} zunimmt. Die Cadmiumschichten (o) zeigen diese lineare Zunahme nur in einem Bereich für kleine Werte von r bzw. R_{Ω} . Bei großen Werten von r zeigen die Kurven eine deutliche Sättigung. Das Verhalten der Bleischichten (+) liegt zwischen demjenigen der beiden anderen Metalle.

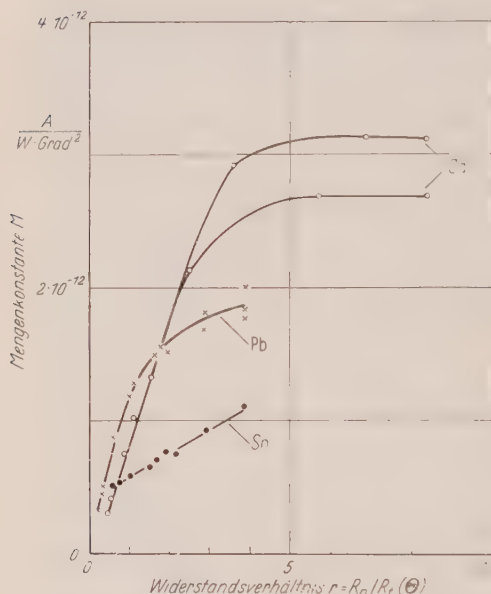


Fig. 3. Lichtelektrische Mengenkonstante M der untersuchten Schichten in Abhängigkeit vom relativen Restwiderstand r

Die Frage, ob bei einem noch größeren Störgrad die Kurven für Blei und Zinn eine ähnliche Sättigung wie für Cadmium zeigen, muß unbeantwortet bleiben. Die Störungen der Zinn- und Bleischichten lassen sich durch Aufdampfen bei noch tieferen Temperaturen nicht mehr wesentlich erhöhen. Andererseits können die Schichten in der verwandten Apparatur nicht über etwa 270°K getempert werden, ohne daß das Vakuum unzureichend wird. Somit lassen sich mit dieser Anordnung auch keine Aussagen über das lichtelektrische Verhalten der Schichten bei noch kleinerem Störgrad machen.

§ 3. Diskussion

Die bei den Zinnschichten im ganzen Meßbereich gefundene lineare Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit wachsendem Störgrad kann in der früheren Weise gedeutet werden. Hiernach wird eine mit dem Störgrad zunehmende Erzeugung von Photoelektronen für den Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit verantwortlich gemacht¹. Das Abbiegen der Kurven in Fig. 3 im Falle der Blei- und Cadmiumschichten kann jedoch nur durch zusätzliche Annahmen gedeutet werden. Dies ist auf verschiedene Weise möglich.

Einmal kann man annehmen, daß in einer abschreckend kondensierten Schicht mehrere Arten von Gitterstörungen vorhanden sind und diese sich auf Photoeffekt und Restwiderstand verschieden auswirken. So könnte man vermuten, daß die Gitterstörungen, die sich beim Tempern der Blei- und Cadmiumschichten zuerst ausscheiden, bevorzugt den

Restwiderstand beeinflussen. Erst nach weiterem Tempern macht sich das Ausscheiden der Störungen bei Restwiderstand und Photoeffekt in gleichem Maße bemerkbar. Man müßte dann hinsichtlich der Ausscheidung von Störungen zwei Temperbereiche unterscheiden. Diese Deutung ließe sich durch den Nachweis bestätigen, daß die Fehlordnungsenegie in beiden Temperbereichen ebenfalls verschieden ist. Bis jetzt liegen solche Messungen an Blei- und Cadmiumschichten noch nicht vor.

Die andere Deutung der Sättigungserscheinung geht davon aus, daß Gitterstörungen auf den Photoeffekt in mehrfacher Weise wirksam werden können. Neben der bereits erwähnten Vergrößerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit zunehmendem Störgrad ist auch ein Einfluß in umgekehrter Richtung möglich. Die im Metallinneren angeregten Elektronen können auf ihrem Weg zur Oberfläche den zum Austritt notwendigen, zusätzlichen Impuls wieder verlieren, und zwar durch Wechselwirkung sowohl mit anderen Elektronen als auch mit Gitterstörungen. Diese Wechselwirkung bestimmt die Dicke der Oberflächenschicht, aus der die Photoelektronen stammen, die „Austrittstiefe“ der Photoelektronen. Im allgemeinen wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung für die Begrenzung der Austrittstiefe verantwortlich sein. Nur bei sehr stark gestörten Schichten wird man erwarten können, daß auch die Gitterstörungen Einfluß auf die Austrittstiefe gewinnen. In diesem Bereich wird mit zunehmendem Störgrad die Austrittstiefe durch vermehrte Wechselwirkung der angeregten Elektronen mit Gitterstörungen abnehmen. Auf diese Weise kann ein schwächeres Ansteigen der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit zunehmendem Störgrad erklärt und somit das Abbiegen der Kurven für Blei und Cadmium in Fig. 3 gedeutet werden.

Diese Deutung ließe sich prüfen, indem man dieselben Messungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchführt. Dabei müßten die Untersuchungen auf Schichten ausgedehnt werden, deren Dicke kleiner ist als die Austrittstiefe der Photoelektronen. Im Schichtdickenbereich der hier vorliegenden Messungen zwischen etwa 30 und 150 m μ zeigt sich keine Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit; die Austrittstiefe der Photoelektronen ist demnach sicherlich kleiner als 30 m μ .

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. HILSCH, danke ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und für die vielen Ratschläge. Herrn Prof. Dr. W. BUKKEL und Herrn Dr. W. SANDER möchte ich herzlich für die zahlreichen Diskussionen danken.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der TH München

Bremsstrahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome*

Von

HARTMUT HUBER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. April 1961)

The process of deceleration of electrons by the field of neutral atoms is investigated by the aid of a model approximating the neutral atom by a constant potential U in the interior of a sphere of radius r . The free-free emission coefficient is determined in the general case for an isothermal plasma; in the special case of an impenetrable sphere it is compared with the emission coefficient of the ion bremsstrahlung as obtained by the "soft" approximation. The results show that electron-atom radiation may not be negligible as compared with electron-ion radiation, and this fact may be used to explain the experimentally observed increase of the emission coefficient with pressure which is more rapid than linear. This is verified numerically in the limiting case of an impenetrable sphere. In addition the bound-free absorption coefficient is determined both in general and in the special case of the H^- ion; a comparison is made with the absorption coefficient as obtained by CHANDRASEKHAR. By the aid of the method of "best approximation" given in the concluding part of the present paper the quantities U and r may be determined for any neutral atom.

I. Einleitung und Übersicht über die bisherigen Untersuchungen der Elektronen-Atom-Bremsstrahlung

Die theoretischen Untersuchungen zur Erklärung der kontinuierlichen Strahlungsemission von Plasmen haben dazu geführt, diese Strahlung als Elektronenbremsspektrum zu deuten. Der Elementarprozeß, der diese Strahlung liefert, besteht im Übergang eines Elektrons aus einem freien Zustand wiederum in einen freien oder auch in einen gebundenen Zustand. Dementsprechend gibt es frei-frei- und frei-gebundene Strahlung, letztere auch Rekombinationsstrahlung genannt.

HETTNER^{1,2} nimmt an, daß der wesentlichste Grundprozeß die Bremsung von Elektronen an den reinen oder abgeschirmten Coulomb-Feldern der Ionen ist. Er berechnet auf Grund der Sommerfeldschen Ergebnisse³ über Elektronenbremsstrahlung für thermische Elektronen-

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers, München 1961.

¹ HETTNER, G.: Z. angew. Phys. **6**, 209 (1954).

² HETTNER, G.: Z. Physik **150**, 182 (1958).

³ SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., Bd. II. Braunschweig 1939.

geschwindigkeiten in Strenge die bei diesem Elementarprozeß emittierte Strahlungsenergie und gewinnt daraus durch Mittelung über die Maxwell-Verteilung den Emissions- und Absorptionskoeffizienten eines isothermen Plasmas als Funktion der Frequenz, der Temperatur und des Druckes. Die Ergebnisse gelten bis zu Temperaturen von etwa 10^8 °K.

Ein Vergleich mit den (allerdings recht spärlichen) Ergebnissen absoluter Strahlungsmessungen an Lichtbogen-Plasmen ergibt eine Übereinstimmung, die in Anbetracht der Unsicherheit der experimentellen Daten als gut bezeichnet werden muß. Man hat aber den Eindruck, daß die Theorie etwas zu kleine Werte liefert. Außerdem ergibt die Theorie Proportionalität des Emissionskoeffizienten mit dem Druck p des Plasmas, während BOHDANSKY⁴ bei einem Hg-Plasma von etwa 6000 °K einen schnelleren Anstieg mit p findet.

Man muß daher nach einer weiteren Ursache für Elektronen-Bremsstrahlung suchen und kann vermuten, daß in einem Plasma von geringem Ionisierungsgrad nicht nur die Felder der Ionen, sondern auch die Wirkungen der neutralen Atome auf die Elektronen berücksichtigt werden müssen. Wenn dies der Fall ist, würde sich auch die experimentell gefundene Druckabhängigkeit verstehen lassen, da ein Elektron-Atom-Bremskontinuum in einem isothermen Plasma dem Produkt aus den Dichten der Elektronen und der Atome, d. h. zu $p^{\frac{3}{2}}$ proportional ist.

Die Bedeutung dieses Prozesses für einen speziellen Fall, nämlich für die Bildung des kontinuierlichen Untergrundes des Sonnenspektrums, hat CHANDRASEKHAR erkannt und quantitativ zusammen mit BREEN⁵⁻⁷ durchgerechnet. Es handelt sich da um die spontanen Übergänge des negativen Wasserstoffions, also um die Bremsung von Elektronen im Feld der neutralen Wasserstoffatome. Die Rechnungen wurden mit großem numerischen Aufwand durchgeführt für die frei-frei- und frei-gebunden-Strahlung eines Elektrons im Hartree-Feld eines neutralen Wasserstoffatoms im Grundzustand. Berücksichtigt wurden nur Übergänge zwischen Drehimpulsquantenzahlen $l=0$ und $l=1$.

Auf Grund eines Hinweises von R. ROMPE haben W. NEUMANN und H. REIMANN⁸ absolute Messungen am Kontinuum eines Hg-Hochdruckbogens ausgeführt, die die wesentliche Bedeutung des Elektron-Atom-Kontinuums neben dem Elektron-Ion-Kontinuum im Gebiet des kurzwelligen Ultrarot zeigen.

Eine Berechnung des Elektron-Atom-Kontinuums bei höheren Atomen, etwa beim Quecksilber, scheint aber nicht versucht worden zu sein.

⁴ BOHDANSKY, J.: Z. Physik **149**, 383 (1957).

⁵ CHANDRASEKHAR, S., and F.H. BREEN: Astrophys. J. **102**, 395 (1945).

⁶ CHANDRASEKHAR, S., and F.H. BREEN: Astrophys. J. **103**, 41 (1946).

⁷ CHANDRASEKHAR, S., and F.H. BREEN: Astrophys. J. **104**, 430 (1946).

⁸ NEUMANN, W., u. H. REIMANN: Ann. Phys. **3**, 211 (1959).

Der notwendige numerische Aufwand ist zu groß. Eine sehr grobe Abschätzung des kontinuierlichen Emissionskoeffizienten von Hg für $\lambda = 6500 \text{ \AA}$ haben BIBERMANN und ROMANOV⁹ auf Grund des numerischen Materials von CHANDRASEKHAR durchgeführt. Sie benützten die Bornsche Näherung für die Wellenfunktion und statt der Hartreeschen Ladungsverteilung des Hg-Atoms eine wasserstoffähnliche. Da die Übergangswahrscheinlichkeit proportional dem Quadrat des entsprechenden Matrixelements der Beschleunigung ist, und diese wiederum bei wasserstoffähnlicher Ladungsverteilung proportional der effektiven Kernladungszahl z , sieht man schon qualitativ, daß mit wachsendem z diese Art der Strahlung stark zunehmen muß. Eine wesentlich schärfere Aussage enthält diese Arbeit nicht. Die Zuverlässigkeit der numerischen Ergebnisse ist sehr fraglich, denn die Bornsche Näherung gilt nur für hinreichend große Geschwindigkeiten der einfallenden Elektronen und ist, wie CHANDRASEKHAR und BREEN in ⁷ nachweisen, für die Berechnung der Übergänge des H⁻-Ions völlig unzureichend.

Zu einem überraschend ähnlichen Ergebnis wie CHANDRASEKHAR für den gebunden-frei Absorptionskoeffizienten des H⁻-Ions kommt GELTMAN¹⁰, jedoch mit einer prinzipiell anderen Methode. Er approximiert das neutrale Atom durch ein abgeschnittenes Coulomb-Potential, für welches die Eigenfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten zum erstenmal von L. NEDELSKY¹¹ berechnet wurden. Es wird hier lediglich die Abschneidestelle $r = a$ so bestimmt, daß ein diskreter Energieterm existiert $E_0 = -0,749 \text{ eV}$. Während also bei CHANDRASEKHAR ein tatsächlich vorliegendes Problem numerisch bis zu einem im Prinzip beliebigen Genauigkeitsgrad gelöst wird, wird bei GELTMAN ein approximatives Problem zum Teil numerisch bis zu einem beliebigen Genauigkeitsgrad, zum Teil analytisch exakt gelöst. Wie gut allerdings das behandelte Problem das wahre approximiert, ist eine andere Frage, die nicht näher untersucht wird. Sehr nachteilig ist hier der Umstand, daß das Modell immerhin so kompliziert ist, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten analytisch nicht ausführbare r -Integrationen enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls das wahre Problem durch ein Ersatzproblem approximiert, welches vollständig gelöst wird. Wir studieren den Prozeß der Bremsung von Elektronen im Feld der neutralen Atome eines Plasmas, die möglichen Übergänge und das damit verbundene Bremsspektrum an Hand des folgenden einfachen Modells:

Das neutrale Atom wird approximiert durch eine Kugel vom Radius r_0 , in deren Innerem konstantes Potential U herrscht. Dem entspricht als einfachste Ladungsverteilung eine Doppelschicht auf der Kugel-

⁹ BIBERMANN, L.M., i W.E. ROMANOV: *Optica i Spektroskopija* **3**, 646 (1957).

¹⁰ GELTMAN, S.: *Phys. Rev.* **104**, 346 (1956).

¹¹ NEDELSKY, L.: *Phys. Rev.* **42**, 641 (1932).

schale r_0 mit gleichmäßiger Belegung. Der Elementarprozeß, der zur Emission von Licht im Intervall $\{v\} = v, v + dr$ führt, ist der spontane Übergang eines asymptotisch homogenen Elektronenstroms der Energie E_1 in einen asymptotisch homogenen Elektronenstrom, dessen Energie im Intervall $\{E_2\} = E_1 - \{h\nu\}$ liegt. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses wird zunächst berechnet, sodann der zugehörige Emissions- bzw. Absorptionskoeffizient.

II. Die stationären Eigenfunktionen

Die Schrödinger-Gleichung

$$(\Delta + q^2)\psi = 0 \quad \text{mit} \quad q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V) \quad (1)$$

läßt sich für kugelsymmetrisches Potential $V(r)$ in Kugelkoordinaten separieren. Die Winkelabhängigkeit von ψ wird durch Kugelfunktionen beschrieben, die Radialfunktion $R(r)$ ist Lösung der Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + q^2(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{ql}(r) = 0.$$

Ein vollständiger Satz von Lösungen lautet:

$$\psi_{qlm}(r) = R_{ql}(r) P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi}. \quad (1a)$$

Wir setzen:

$$V(r) = \begin{cases} U & \text{für } 0 \leq r < r_0 \\ 0 & \text{für } r_0 \leq r. \end{cases}$$

Dann ist:

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] R_l(\varrho) = 0, \quad (2)$$

$$\varrho = qr = \begin{cases} kr & \text{mit} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} & \text{für } r \geq r_0 \\ i\kappa r & \text{mit} \quad (i\kappa)^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) & \text{für } r < r_0. \end{cases} \quad (2a)$$

Für U gibt es zunächst keine Einschränkung. Es kann jeden positiven und jeden negativen Wert annehmen. Dagegen soll $E \geq 0$ sein, d.h., wir betrachten vorerst nur freie Zustände. Von gebundenen Zuständen ($E < 0$) wird in Abschnitt V die Rede sein.

Lösungen von (2) sind die sphärischen Zylinderfunktionen

$$R_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho}} Z_{l+\frac{1}{2}}(\varrho).$$

Im Innern der Kugel kommt nur die Bessel-Funktion $J_{l+\frac{1}{2}}$ in Frage, die für $r=0$ regulär bleibt. Im Äußeren setzen wir eine Linearkombination

zweier linear unabhängiger spezieller Lösungen von (2) an:

$$R_l(qr) = \begin{cases} R_l^i(i\kappa r) = \sqrt{\frac{\pi}{2i\kappa r}} Z_{l+\frac{1}{2}}^i(i\kappa r) = \sqrt{\frac{\pi}{2i\kappa r}} \alpha_l J_{l+\frac{1}{2}}(i\kappa r) \\ R_l^a(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} Z_{l+\frac{1}{2}}^a(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} (J_{l+\frac{1}{2}}(kr) + C_l H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(kr)) \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \alpha_l j_l(i\kappa r) & \text{für } r < r_0 \\ j_l(kr) + C_l h_l^{(1)}(kr) & \text{für } r \geq r_0. \end{cases}$$

Die Indizes l bzw. $l + \frac{1}{2}$ werden im folgenden überall da, wo kein Mißverständnis entstehen kann, weggelassen. $H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(q) = H_{l+\frac{1}{2}}(q)$ ist Hankel-Funktion erster Art. Es gilt:

$$j_l(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2q}} J_{l+\frac{1}{2}}(q), \quad h_l(q) = \sqrt{\frac{\pi}{2q}} H_{l+\frac{1}{2}}(q). \quad (4)$$

Die zunächst unbestimmten Koeffizienten α und C werden bestimmt aus der Bedingung der Stetigkeit der Eigenfunktionen und ihrer Ableitung nach r an der Stelle $r = r_0$:

$$\left. \begin{aligned} R^a &= R^i: & \alpha j(kr_0) &= j(kr_0) + C h(kr_0) \\ \frac{dR^a}{dr} &= \frac{dR^i}{dr}: & \alpha i\kappa j'(i\kappa r_0) &= k(j'(kr_0) + C h'(kr_0)) \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

dabei bedeutet ' die Ableitung nach dem Argument.

Das inhomogene Gleichungssystem (4a) ist stets lösbar, denn die Koeffizientendeterminante kann nicht Null werden für reelles k und κ . Die Lösung lautet:

$$\alpha = \frac{k \cdot [j(kr_0) h'(kr_0) - j'(kr_0) h(kr_0)]}{j(i\kappa r_0) k h'(kr_0) - i\kappa j'(i\kappa r_0) h(kr_0)}, \quad (5a)$$

$$C = \frac{j(i\kappa r_0) k j'(kr_0) - i\kappa j'(i\kappa r_0) j(kr_0)}{h(kr_0) i\kappa j'(i\kappa r_0) - j(i\kappa r_0) k h'(kr_0)}. \quad (5b)$$

α und C sind demnach Funktionen von k , κ , r_0 , l ; also von Elektronenenergie, Höhe und Radius der Potentialschwelle und der Drehimpulsquantenzahl l .

Der Zähler von (5a) ist nichts anderes als die Wronski-Determinante (12, S. 80, 13, S. 79)

$$W(j(q), h(q)) = j h' - j' h = \frac{i}{q^2}.$$

¹² ERDELYI, A., W. MAGNUS and F. OBERHETTINGER: Higher transcendental Functions, Bd. II. 1953.

¹³ LENSE, J.: Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik, 3. Aufl. Berlin 1953.

Somit erhält man nach (3) für die Wellenfunktion im Inneren der Kugel ($r \leq r_0$):

$$R = \frac{i}{kr_0} \frac{j(ikr)}{[j(ikr_0)kr_0h'(kr_0) - ikr_0j'(ikr_0)h(kr_0)]} \quad (6)$$

Wir wählen nun statt des durch 2 diskrete (l, m) und eine kontinuierliche Quantenzahl (k bzw. κ) gekennzeichneten Funktionensatzes (1a) einen anderen vollständigen Funktionensatz, der von drei kontinuierlichen Parametern (k bzw. κ, α, β) abhängt und sich für das vorliegende Problem besonders eignet. Physikalisch beschreibt ein Exemplar aus diesem neuen Funktionensatz eine asymptotisch ebene Welle mit dem Wellenzahlvektor

$$\mathbf{k} = k(\sin \alpha \cos \beta, \sin \alpha \sin \beta, \cos \alpha).$$

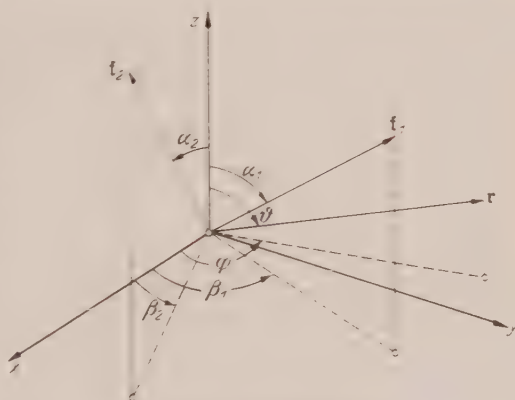


Fig. 1. Koordinatensysteme

Die Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelfunktionen lautet:

$$\left. \begin{aligned} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \gamma) \\ &- \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l-1) j_l(kr) \sum_{m=-l}^{l-m} \frac{l-m}{l+m} P_l^m(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \alpha) e^{im(\varphi-\beta)}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wobei γ der von \mathbf{r} und \mathbf{k} eingeschlossene Winkel ist, r, ϑ, φ die Polarkoordinaten des Ortsvektors \mathbf{r} , und k, α, β die Polarkoordinaten des Wellenzahlvektors \mathbf{k} sind. Deshalb stellt die Funktion

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l-1) R_l(qr) \sum_{m=-l}^{l-m} \frac{l-m}{l+m} P_l^m(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \alpha) e^{im(\varphi-\beta)} \quad (8)$$

asymptotisch ($r \rightarrow \infty$) eine ebene Welle dar mit der Amplitude 1 plus eine mit $1/r$ verschwindende winkelabhängige Streuwelle:

$$\psi(r \rightarrow \infty) = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\gamma).$$

Kennzeichnet man den Anfangszustand mit dem Index 1, den Endzustand mit dem Index 2, so bekommt man:

$$\psi_1^* = \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) R_{1l}^*(q_1 r) \sum_{|m| \leq l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \alpha_1) e^{-im(\varphi - \beta_1)} \quad (9)$$

$$\psi_2 = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) R_{2l}(q_2 r) \sum_{|m| \leq l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \alpha_2) e^{im(\varphi - \beta_2)}. \quad (9)$$

Dabei gilt:

$$q = \begin{cases} k & \text{für } r \geq r_0 \\ i\kappa & \text{für } r < r_0, \end{cases}$$

$$q_1 = q_1(\sin \alpha_1 \cos \beta_1, \sin \alpha_1 \sin \beta_1, \cos \alpha_1),$$

$$q_2 = q_2(\sin \alpha_2 \cos \beta_2, \sin \alpha_2 \sin \beta_2, \cos \alpha_2),$$

$$r = r(\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta).$$

III. Spontane Übergänge und Emissionskoeffizient

Aus der klassischen Strahlungstheorie folgt für die von einem Raumgebiet in n -Richtung pro Flächeneinheit einer Kugel mit Radius R emittierte Strahlungsenergie, verursacht durch eine mit der Frequenz ω periodisch veränderliche Stromdichte \mathfrak{J} (z. B. ¹⁴, 36.12):

$$w = \frac{\omega^2}{2\pi R^2 c^3} \left| \int \mathfrak{J}_{\perp n} d\tau \right|^2 = \frac{1}{2\pi R^2 c^3} \left| \int \dot{\mathfrak{J}}_{\perp n} d\tau \right|^2 = \frac{1}{2\pi R^2 c^3} |\dot{I}|^2. \quad (10)$$

Wir setzen

$$\dot{I} = \dot{I}_{12} = \int \dot{\mathfrak{J}}_{12}(\mathbf{r}) d\tau = \frac{e}{m} \int \varphi_2 (-\text{grad } V) \varphi_1^* d\tau, \quad (11)$$

$$\varphi_1 = \left(\frac{m}{\hbar k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \psi_1, \quad \varphi_2 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \psi_2, \quad (12)$$

rechnen also mit einer der klassischen Stromdichte \mathfrak{J} entsprechenden Übergangstromdichte \mathfrak{J}_{12} pro Einheit der Elektronenstromdichte vor dem Übergang und pro Einheit des k -Raumes.

Mit den Bezeichnungen

$$d\mathfrak{f} = d^3\mathfrak{f} = \text{infinitesimales } \mathfrak{f}\text{-Raumintervall,}$$

$$d\tau = d^3r \text{ entsprechend}$$

$$d\Omega_n = \sin \Theta d\Theta d\Phi$$

$$d\Omega_{\mathfrak{f}} = \sin \alpha d\alpha d\beta$$

$$(\Theta, \Phi \text{ bedeuten Polar- und Azimutwinkel des Vektors } n)$$

¹⁴ SCHIFF, L.: Quantum Mechanics. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Comp. inc. 1949.

kann man für die Intensität des gesamten Lichtes, das beim Übergang $k_1 \rightarrow k_2$ in alle Raumrichtungen emittiert wird, schreiben (k_1 nach Betrag und Richtung fest, k_2 nur dem Betrag nach fest):

$$W = \frac{\omega^2}{2\pi R^2 c^3} \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_{k_2} d\Omega_n \cdot R^2 = \frac{\omega^2}{2\pi c^3} \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_{k_1} d\Omega_{k_2} \quad (13)$$

$$= \frac{4\omega^2}{3c^3} S \quad \text{mit} \quad \frac{8\pi}{3} S = \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_{k_1} d\Omega_{k_2}. \quad (14)$$

Denn die Intensität des in n -Richtung (n beliebig, aber fest) emittierten Lichtes bei allen möglichen Einfallsrichtungen k_1 ist gleich der Intensität des gesamten emittierten Lichtes (über alle n -Richtungen integriert) bei fester beliebiger Einfallsrichtung k_1 . Die letztgenannte Strahlung ist die Größe, die für den Emissionskoeffizienten bestimmend ist.

Die Größe

$$\frac{8\pi}{3} S = \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_{k_1} d\Omega_{k_2} = 2 \cdot \int |I_n|^2 d\Omega_{k_1} d\Omega_{k_2}$$

hängt wegen des allgemeinen Ansatzes (9a, b) für die Eigenfunktionen nicht von der speziellen Wahl von n ab. Wir wählen speziell $n = (0, 0, 1)$.

Alle Integrationen zur Berechnung von S sind elementar ausführbar, die Winkelintegrationen wegen der Orthogonalitätseigenschaften der Kugelfunktionen, die r -Integration wegen der speziellen Gestalt des Potentials $V(r)$.

Man bekommt:

$$\int \left| \int \psi_2 \psi_1^* \frac{\partial V}{\partial z} dr \right|^2 d\Omega_{k_1} d\Omega_{k_2} = U^2 r_0^4 \frac{(4\pi)^4}{3} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \times \left\{ \begin{aligned} &|R_{2,l+1} R_{1,l}^*|^2 + |R_{2,l} R_{1,l+1}^*|^2 \end{aligned} \right\}_{(r=r_0)}. \quad (15)$$

Setzt man in (15) statt

$$(R_{2,l} U R_{1,l'}^* r^2)_{r=r_0}$$

allgemein die Größe

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{ll'} = \int_{r=0}^{\infty} R_{2l} \frac{\partial V}{\partial r} R_{1l'}^* r^2 dr \quad (16)$$

ein, so beschreibt die auf diese Weise verallgemeinerte Formel (15) die frei-frei-Übergänge von Elektronen in jedem beliebigen kugelsymmetrischen Potential $V(r)$, wobei die Matrixelemente $\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{ll'}$ für $l' = l \pm 1$ mit den zu dem Potential $V(r)$ gehörenden Eigenfunktionen zu bilden sind. Verschwindet $V(r)$ für $r \rightarrow \infty$ stärker als $1/r$, so verhält sich R_l im Unendlichen wie $\text{const } j_l$. Wird die Konstante gleich 1 gewählt, so sind Anfangs- und Endzustand der freien Elektronen auf ebene Wellen mit der Amplitude 1 normiert.

Man erhält schließlich nach den Gln. (11) bis (15):

$$W = \frac{4(4\pi)^3 e^2}{3c^3 m^2} U^2 r_0^4 \left(\frac{m}{\hbar k_1} - \frac{1}{(2\pi)^3} \right) G(E_1, E_1 - \hbar\nu, U, r_0) \quad (17)$$

mit

$$G(E_1, E_1 - \hbar\nu, U, r) = \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \{ |R_{2,l+1} R_{1,l}|^2 + |R_{2,l} R_{1,l+1}|^2 \}. \quad (18)$$

Die Wellenfunktion φ_1 ist auf die Elektronenstromdichte $1 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ im Unendlichen, die Funktion φ_2 auf 1 pro Einheit des Wellenzahlraums normiert. Dann ist also

$$W_\nu = W \cdot k_2^2 \frac{dk_2}{d\nu}, \quad \frac{dk_2}{d\nu} = \frac{2\pi m}{\hbar k_2} \quad (19)$$

die Strahlungsleistung der Frequenz ν pro neutrales Atom, pro Einheit des Frequenzintervalls $\Delta\nu$ und Einheit der Elektronenstromdichte.

Damit ergibt sich der Emissionskoeffizient ε_ν , das ist die Strahlungsleistung pro cm^3 , Frequenzintervalleinheit und Raumwinkeleinheit:

$$4\pi \varepsilon_\nu = N \int_{E_1=\hbar\nu}^{\infty} W_\nu(E_1, E_1 - \hbar\nu, U, r_0) v(E_1) dn(E_1) \quad (20)$$

mit N = Dichte der neutralen Atome, N_e = Dichte der Elektronen,

$$\left. \begin{aligned} v(E_1) dn(E_1) &= \sqrt{\frac{2E_1}{m}} N_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E_1}}{(kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_1}{kT}} dE_1 \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} N_e \left(\frac{E_1}{kT} \right) e^{-\left(\frac{E_1}{kT} \right)} d\left(\frac{E_1}{kT} \right) \\ &= \text{Verteilungsfunktion} \\ &\quad \text{der Elektronenstromdichte.} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Bei der Integration (20) ist, wie angedeutet, E_2 durch $E_1 - \hbar\nu$ zu ersetzen und über E_1 zu integrieren.

Durch Einsetzen folgt schließlich für den Emissionskoeffizienten:

$$4\pi \varepsilon_\nu = \frac{2^8 \pi e^2}{3c^3 \hbar^2} \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}} U^2 r_0^4 N_e N_e \int_{E_1=\hbar\nu}^{\infty} G \left[1 - \frac{\hbar\nu}{E_1} \frac{E_1}{kT} e^{-\frac{E_1}{kT}} d\frac{E_1}{kT} \right] \quad (22)$$

Dies ist der Emissionskoeffizient eines Plasmas, den die frei-frei-Bremsstrahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome auf Grund des benutzten Modells liefert. Er enthält zwei zunächst freie Parameter: die Potentialhöhe U und den Radius des Potentialberges r_0 . Die Funktion G ist durch die unendliche Reihe (18) gegeben, die nach der Drehimpulsquantenzahl l fortschreitet.

Denkt man sich in (22) $R_{2l} U R_{1l} r_0^2$ ersetzt durch $\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{lr}$ nach (16), so hat man sich von dem speziellen Modell der mit konstantem Potential erfüllten Kugel befreit. Dann ist aber von Gl. (22) bis zu numerischen Ergebnissen ein weiter Weg: denn, ist etwa das Potential $V(r)$ nur numerisch gegeben, so sind zunächst die radialen Eigenfunktionen R_l zu bestimmen, sodann die Matrixelemente $\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{lr}$, und schließlich ist die Integration (22) über alle Anfangsenergien durchzuführen.

IV. Spezialfall der undurchdringlichen Kugel

Die undurchdringliche Kugel ist gekennzeichnet durch $U \rightarrow \infty$. Nach (17) und (18) ist der Grenzwert $\lim_{U \rightarrow \infty} U^2 G$ zu bestimmen. Er wurde berechnet unter der Annahme, daß die Reihe G gleichmäßig konvergiert bezüglich $i \neq r_0$, in welchem Falle \lim - und Σ -Zeichen vertauschbar sind. Dasselbe Ergebnis wurde auch abgeleitet durch Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen im Feld der undurchdringlichen Kugel mittels der Impulsmatrixmethode, bei welcher \dot{I}_{12} durch das Matrixelement des Impulses gegeben ist (vgl. ¹⁵).

Obwohl die undurchdringliche Kugel wohl kaum die Eigenschaften eines neutralen Atoms als Vermittler von Elektronenübergängen befriedigend zu approximieren vermag, soll doch der Emissionskoeffizient der Bremsstrahlung, erzeugt durch Elektronenstöße an undurchdringlichen Kugeln, berechnet und verglichen werden mit dem Emissionskoeffizienten der Ionenbremsstrahlung $\epsilon_i^{(1)}$ in weicher Näherung (², S. 185). Dabei werden folgende zwei vereinfachende Annahmen gemacht:

a) Von der unendlichen Reihe (18) wird nur das erste Glied berücksichtigt; es werden also nur Übergänge zwischen den Drehimpulsquantenzahlen $l=0$ und $l=1$ betrachtet.

b) Statt der Energieverteilung (21) der Elektronenstromdichte wird mit einer mittleren Energie der Elektronen gerechnet entsprechend der effektiven Geschwindigkeit $\sqrt{v_{(E_1)}^2}$.

Für den Vergleich der Emissionskoeffizienten wird ein Plasma mit folgenden Daten zugrundegelegt (vgl. ^{16,17}):

$$p = 760 \text{ torr}, \quad T = 6000^\circ \text{ K},$$

$$N = 1,225 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} = \text{Dichte der neutralen Atome},$$

$$N_e = 3,73 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} = \text{Dichte der Elektronen}.$$

¹⁵ HUBER, HARTMUT: Diss. München 1961.

¹⁶ HETTNER, G.: Z. Physik **131**, 385 (1952).

¹⁷ BRUNNER, J.: Z. Physik **159**, 288 (1960).

Fig. 2 zeigt den Emissionskoeffizienten der Atombremsstrahlung für die Parameterwerte $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$; 1 \AA ; 2 \AA ; sowie den von v unabhängigen Emissionskoeffizienten der Ionenbremsstrahlung $4\pi\epsilon_v^{(i)} = 0,886 \cdot 10^{-8} \text{ erg cm}^3$. Wir sehen, daß $\epsilon_v^{(i)}$ ungefähr in der Größenordnung liegt wie der Emissionskoeffizient der Atombremsstrahlung für r_0 -Werte in der Umgebung von $r_0 = 1 \text{ \AA}$.

Wir haben damit das Ergebnis gewonnen, daß bei den hier gewählten Zustandsdaten keine der beiden Emissionsarten die andere extrem übersteigt, sondern daß beide etwa in derselben Größenordnung

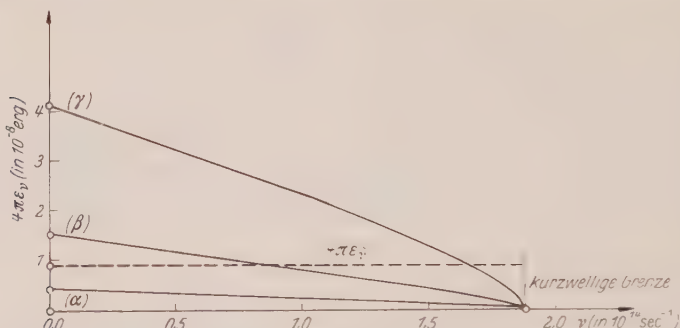


Fig. 2. Emissionskoeffizient der Atombremsstrahlung für die undurchdringliche Kugel (α) $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$, (β) $r_0 = 1,0 \text{ \AA}$, (γ) $r_0 = 2,0 \text{ \AA}$ und Emissionskoeffizient der Ionenbremsstrahlung

liegen. Eine präzisere Bedeutung darf man diesen numerischen Ergebnissen wohl nicht beimessen. Um zu genaueren Aussagen zu gelangen, müßte man mit der sehr viel feineren zweiparametrischen Theorie und mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung rechnen. Dabei können die Parameterwerte U und r_0 für irgendein vorgegebenes Atom bestimmt werden nach der Methode, die im letzten Abschnitt VI entwickelt wird.

V. Das Bremspektrum des Modells eines negativen Ions mit einem diskreten Energieterm E_0

In Abschnitt III ist allgemein der Emissionskoeffizient der frei-frei-Strahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome abgeleitet worden. „Frei“ heißt $E > 0$. Über die Potentialhöhe U wurde nichts vorausgesetzt. U kann also jeden positiven und jeden negativen Wert annehmen, stets beschreibt Gl. (22) die frei-frei-Bremsstrahlung. Dabei gilt:

$$\approx \text{ist} \begin{cases} \text{reell} \\ \text{imaginär} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} U \geq E \\ U < E. \end{cases} \quad (23)$$

Für $U < 0$ können auch diskrete Energieniveaus vorkommen. Die Übergänge freier Elektronen in diese gebundenen Zustände bilden kontinuierliche Emissionsspektren, die wir Ionengrenzkontinua nennen.

Bei den Atomspektren werden diese frei-gebunden-Spektren als Serien-grenzkontinua bezeichnet.

Wir richten es nun so ein, daß genau ein gebundener Zustand mit der Energie $E_0 < 0$ existiert. Dann gibt es *ein* Grenzkontinuum. Dieses mit dem frei-frei-Spektrum zusammen liefert die gesamte Strahlung. Identifizieren wir E_0 mit dem diskreten Energieniveau des H^- -Ions ($E_0 = -0,749$ eV), so haben wir damit ein Modell des H^- -Ions gewonnen, und wir können unsere Ergebnisse mit den numerischen Ergebnissen CHANDRASEKHARs vergleichen. Der Vergleich wird lehren, inwieweit unser Modell imstande ist, das H^- -Ion zu approximieren bezüglich der Emissions- und Absorptionsprozesse. Ist die Approximation gut, so hat man Grund für die Annahme, daß das Modell auch andere negative Ionen gut approximieren kann, natürlich mit gewissen anderen Werten für E_0 und U bzw. r_0 . Es wird also das Modell für das H^- -Ion nur deshalb gerechnet, weil hierfür Möglichkeiten zu einem Vergleich bestehen, der die Leistungsfähigkeit unseres Modells aufzeigen kann.

Für die Übergänge des Grenzkontinuums gilt:

$$\begin{array}{ll} \text{Anfangszustand } E_1 \text{ frei:} & U < 0 < E_1, \\ \text{Endzustand } E_2 \text{ gebunden:} & U < E_2 < 0. \end{array}$$

Die Definitionen (2a) für k und κ gelten allgemein, nur werden diese Größen k und κ jetzt für den gebundenen Zustand imaginär. Der besseren Übersicht halber definieren wir jetzt neu:

$$q^2 = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) = \bar{\kappa}^2 > 0 & \text{für } r < r_0 \\ \frac{2m}{\hbar^2} E = (i\bar{k})^2 < 0 & \text{für } r \geq r_0 \end{array} \right. \quad \bar{\kappa}, \bar{k} \text{ reell.} \quad (24)$$

Für den gebundenen Zustand machen wir folgenden allgemeinen Ansatz:

$$R_l(qr) = \left\{ \begin{array}{ll} R_l^i = \alpha_l j_l(\bar{\kappa} r) & \text{für } r < r_0 \\ R_l^a = \beta_l j_l(i\bar{k} r) + \gamma_l h_l^{(1)}(i\bar{k} r) & \text{für } r \geq r_0. \end{array} \right\} \quad (25)$$

Denn im Inneren kommt nur die Funktion j_l in Frage, die im Nullpunkt regulär ist, im Äußeren muß eine allgemeine Linearkombination zweier unabhängiger spezieller Lösungen der Besselschen Differentialgleichung angesetzt werden. In (3) konnten wir die hier mit β_l bezeichnete Konstante gleich 1 setzen wegen der geplanten Normierung auf ebene Wellen mit der Amplitude 1. Hier dagegen muß im eigentlichen Sinn normiert werden, nämlich (der Winkelanteil ist für sich zu normieren):

$$\int_{r=0}^{\infty} R_l R_l^* r^2 dr = 1.$$

Nun wird j_l für unendliches imaginäres Argument unendlich, das gleiche gilt für die sphärische Neumann-Funktion n_l ; $h_l^{(1)}$ verschwindet im Unendlichen der positiv imaginären Halbebene. Wir müssen also wegen der Normierbarkeit fordern: $\beta_l \equiv 0$.

Die übrigen Konstanten α_l und γ_l lassen sich bestimmen aus der Forderung der Stetigkeit der Eigenfunktion und ihrer Ableitung nach r an der Stelle $r=r_0$:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_l j_l(\bar{\kappa} r_0) &= \gamma_l h_l(i \bar{\kappa} r_0) \\ \alpha_l \bar{\kappa} j'_l(\bar{\kappa} r_0) &= \gamma_l i \bar{\kappa} h'_l(i \bar{\kappa} r_0) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Dieses Gleichungssystem ist linear und homogen in α_l und γ_l , im Gegensatz zum System (4a). Die Bedingung der Lösbarkeit lautet:

$$h_l(i \bar{\kappa} r_0) \bar{\kappa} j'_l(\bar{\kappa} r_0) - j_l(\bar{\kappa} r_0) i \bar{\kappa} h'_l(i \bar{\kappa} r_0) = 0, \quad l = 0, 1, \dots \quad (27)$$

Diese Bedingung stellt für jeden Index l eine Beziehung zwischen den Größen U , E , r_0 dar:

Für fest vorgegebene Modellparameter U , r_0 bestimmen die Gln. (27) die Energieeigenwerte; für $l=0$ die s -Terme, für $l=1$ die p -Terme usw. Somit liefern die Normierbarkeitsbedingung und die Stetigkeitsbedingung zusammen die Folge der diskreten Energieniveaus. Es gibt deren endlich viele bei endlich tiefem Potentialtopf.

Der tiefste Eigenwert E_0 unseres Eigenwertproblems gehört zu einem kugelsymmetrischen Zustand, also zu $l=0$ und ergibt sich als kleinste Lösung der Gl. (27) für $l=0$:

$$\tan \bar{\kappa} r_0 = - \frac{\bar{\kappa}}{\bar{k}}. \quad (28)$$

Diesen niedrigsten Eigenwert identifizieren wir mit dem diskreten H^- -Ion-Term $E = -0,749$ eV. Für r_0 wählen wir den Wert $r_0 = 0,5$ Å, das ist etwa die Stelle, wo beim Hartree-Potential des neutralen H-Atoms im Grundzustand der starke Abfall einsetzt. U ergibt sich dann aus (28) zu $U = -71,8 \cdot 10^{-12}$ erg. Für dieses Wertepaar U , r_0 ist E_0 der einzige diskrete Energieterm. Wir haben damit ein Modell des H^- -Ions konstruiert. Sein Grundzustand ist $\psi = \frac{R_0}{4\pi}$, mit R_0 nach (25), wobei α_0 und γ_0 aus der Normierungsbedingung und einer der Gln. (26) bestimmt werden. Wir benötigen nur $|R_0|^2$ für $r=r_0$ und erhalten hierfür:

$$|R_0|_{(r=r_0)}^2 = \frac{2\bar{k}r_0}{r_0^3} \frac{1}{\left[1 + \frac{\bar{k}}{\bar{\kappa}} \left(\bar{\kappa} r_0 - \frac{1}{2} \sin(2\bar{\kappa} r_0) \right) \right]}. \quad (29)$$

Bei der Ableitung des Emissionskoeffizienten für das Grenzkontinuum treten formal fast dieselben Gleichungen auf — bis auf Unter-

schiede wegen der verschiedenen Normierung des Endzustandes — wie in Abschnitt III beim frei-gebunden-Emissionskoeffizienten. Die wirkliche Rechnung ist hier jedoch einfacher, da der Endzustand fest ist, und nur Zustände mit $l=1$ in diesen übergehen können.

Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \left(\frac{m}{\hbar k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \psi_1 \quad \text{mit } \psi_1 \text{ nach (9a)} \\ \varphi_2 &= \frac{R_0}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{mit } R_0 \text{ nach (25),} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} I_{12} &= \int \varphi_1^* \frac{i e}{m \omega} \operatorname{grad} V \varphi_2 d\tau \\ W &= \frac{\omega^2}{2\pi R^2 c^3} \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_n \cdot R^2 = \frac{\omega^2}{2\pi c^3} \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_n = \frac{4\omega^2}{3c^3} S \\ \frac{8\pi}{3} S &= \int |I_{\perp n}|^2 d\Omega_n = 2 \int |I_{\parallel n}|^2 d\Omega_n, \quad n \text{ beliebig,} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\left. \begin{aligned} 4\pi \varepsilon_\nu &= W \cdot N \cdot v_1(E_1) \cdot \frac{dn(E_1)}{d\nu} = \frac{8(4\pi)^2 \hbar e^2 N N_e}{3 m^2 \pi c^3 k T} \times \\ &\times \left[\sqrt{\frac{E_1}{k T}} e^{-\frac{E_1}{k T}} U^2 r_0^4 |R_0 R_{11}|^2, \right] \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

$$|R_{11}|_{(r=r_0)}^2 = \frac{1}{\left[\frac{\tilde{\kappa}_1^2 r_0^2}{1 - \tilde{\kappa}_1 r_0 \cot \tilde{\kappa}_1 r_0} \right]^2 + \left[-\tilde{\kappa}_1 r_0 + \frac{1}{\tilde{\kappa}_1 r_0} \frac{\tilde{\kappa}_1^2 r_0^2}{(1 - \tilde{\kappa}_1 r_0 \cot \tilde{\kappa}_1 r_0)} \right]^2} \quad (33)$$

Aus ε_ν berechnen wir nach dem Kirchhoffschen Gesetz einen Absorptionskoeffizienten α_ν und daraus durch Division mit der Atomdichte N und dem Elektronendruck $p_e = N_e \cdot k T$ den Absorptionsquerschnitt $K(\nu)$ eines Atoms pro Elektronendruck 1 dyn cm⁻²:

$$\left. \begin{aligned} K(\nu) &= \frac{c^2}{2\hbar\nu^3} \left(e^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1 \right) \frac{\varepsilon_\nu}{N N_e k T} \\ &= \frac{16\pi e^2}{3 m^2 c} \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{(kT)^2} U^2 r_0^4 |R_0|^2 |R_{11}|^2 \left[\sqrt{\frac{E_1}{kT}} \frac{(1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}})}{\nu^3}, \dim: \frac{\text{cm}^4}{\text{dyn}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

In Gl. (34) haben wir das Resultat für den Absorptionskoeffizienten eines Wasserstoffplasmas — gerechnet pro Atom und pro Elektronendruck 1 dyn cm⁻² —, den unsere Potentialtopftheorie liefert. $K(\nu)$ hängt von einem Parameter ab, da r_0 und U durch die Eigenwertgleichung (28) für den (vorgegebenen!) tiefsten Eigenwert E_0 verknüpft sind. In Fig. 3 ist $K(\nu)$ für $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$ und für den Grenzfall $r_0 \rightarrow 0$ aufgetragen sowie zum Vergleich $K(\nu)$ nach CHANDRASEKHAR (7, Tafel 6).

Unsere Kurven haben genau denselben Verlauf von der langwelligen Grenze über das Maximum zum kurzwelligen Abfall hin. Die Kurve für $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$ ist praktisch die Chandrasekharsche, lediglich um den Faktor

1,7 vergrößert. Die Übereinstimmung ist also nicht sehr genau, aber in der Größenordnung doch zufriedenstellend. Beim Vergleich früherer Arbeiten zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten in einem Wasserstoffplasma mit den Ergebnissen CHANDRASEKHARS läßt sich nicht entfernt eine so gute Übereinstimmung feststellen (? S. 439). Unser Modell ist also trotz seiner Einfachheit durchaus geeignet, das wirkliche System: neutrales Atom + Elektron zu approximieren bezüglich der Emissions- und Absorptionsprozesse.

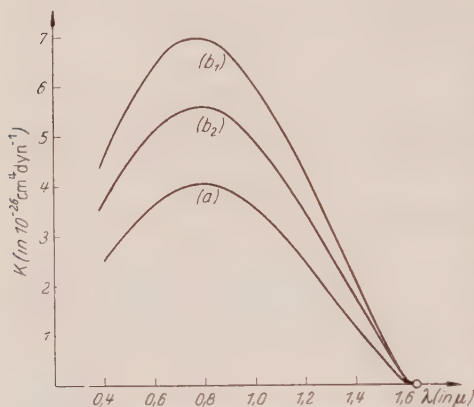


Fig. 3. Absorptionskoeffizient eines Wasserstoffplasmas, a nach CHANDRASEKHAR, b nach Potentialtopfmodell ($b_1: r_0 = 0,5 \text{ \AA}$; $b_2: r_0 = 0$)

Es vergrößert die wahren Verhältnisse, indem es die örtliche Änderung des Potentials, deren Matrixelement ja für den entsprechenden Übergang maßgebend ist, an eine Stelle konzentriert, nämlich auf die Oberfläche der Kugel mit Radius r_0 . Es ist denkbar, daß diese Verschärfung der Ursache stets eine Erhöhung des Effekts zur Folge hat, was ja bei unserem speziellen Beispiel zutrifft. $K(r)$ ist, zumindest in einem vernünftigen r_0 -Bereich, überall größer als der

Chandrasekharsche Wert. Möglicherweise läßt sich durch weitergehende Untersuchungen ein einheitliches Vorzeichen des durch das Modell bedingten Fehlers des Absorptionskoeffizienten bestimmen und der Betrag des Fehlers abschätzen.

VI. Allgemeine Begründung des Potentialtopfmodells

1. Entwicklung eines kugelsymmetrischen Potentials nach den Potentialen von Multipolschichten auf einer festen Kugeloberfläche

Gestrichene Koordinaten = Quellpunktskoordinaten,

ungestrichene Koordinaten = Aufpunktskoordinaten.

Es liege die kugelsymmetrische Quellverteilung $\varrho(r') = \varrho(r')$ vor. Dann ist das Potential $V(r)$ gegeben durch das Poisson-Integral:

$$V(r) = \int \frac{\varrho(r')}{|r - r'|} d\tau' = \int \left\{ \int_0^\infty \frac{\varrho(r')}{|r - r'|} r'^2 dr' \right\} d\Omega' = \int V_n d\Omega'. \quad (35)$$

$V_n d\Omega'$ ist der Beitrag zum Potential im Punkt r , den die Quellen innerhalb des infinitesimalen Kegels mit Richtung n und räumlichem Öffnungswinkel $d\Omega'$ liefern (Fig. 4).

Wir wählen den Durchstoßpunkt der Kegelachse durch die Kugeloberfläche als neuen Nullpunkt. Die neuen Koordinaten sind mit 1 indiziert:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r} &= n\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}' &= n\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}'_1 \\ V_n &= \int_{r'_1=-r_0}^{\infty} \frac{q(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}'_1) \cdot (\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}'_1)^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|} d\mathbf{r}'_1 \end{aligned} \right\} (36)$$

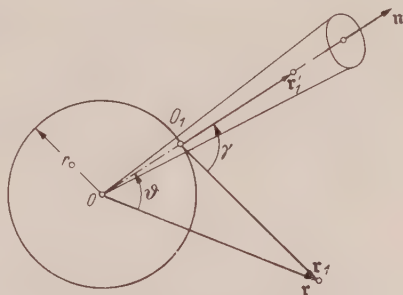


Fig. 4. Skizze zur Entwicklung eines kugelsymmetrischen Potentials

Nun entwickeln wir $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|}$ nach Kugelfunktionen $P_n(\cos \gamma)$:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}'_1{}^2 - 2r_1 r'_1 \cos \gamma|} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{r_1} \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cdot \left(\frac{r'_1}{r_1} \right)^n & \text{für } r'_1 < r_1 \\ \frac{1}{r'_1} \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cdot \left(\frac{r_1}{r'_1} \right)^n & \text{für } r'_1 > r_1. \end{array} \right\} \quad (37)$$

Mit der neuen Integrationsvariablen $r' = r_0 + r_1'$ bekommt man:

$$V_n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \left[\frac{1}{r_1^{n+1}} \int_{[0(r_0-r_1), r_0+r_1]} \varrho(r') r'^2 (r' - r_0)^n dr' + r_1^n \int_{\substack{[0, 0(r_0-r_1)] \\ \text{und } [r_0+r_1, \infty]}} \frac{\varrho(r') r'^2}{(r' - r_0)^{n+1}} dr' \right]. \quad (38)$$

Dabei bedeutet die symbolische Schreibweise bei den Grenzen:

$$\left. \begin{aligned} \int_{[a, b]} \dots d\mathbf{r}' &= \int_a^b \dots d\mathbf{r}' \\ O(r_0 - r_1) &= \begin{cases} 0 & \text{für } r_0 - r_1 \leq 0 \\ r_0 - r_1 & \text{für } r_0 - r_1 > 0. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Das erste Integral wird über den „inneren Quellpunktsbereich“, das zweite über den „äußeren Quellpunktsbereich“ erstreckt (Fig. 5), letzteres besteht also, wie angedeutet, aus zwei Integralen, falls $r_0 - r_1 > 0$ ist.

Für das Potential $V(r)$ folgt:

$$V(\mathbf{r}) = \int V_n d\Omega' = \sum_{n=0}^{\infty} \int \left(\frac{p_n}{r_1^{n+1}} + r_1^n q_n \right) P_n(\cos \gamma) d\Omega' \quad (40)$$

mit

$$p_n = \int_{[0, r_0 - r_1], r_0 + r_1]} \varrho(r') \cdot (r' - r_0)^n r'^2 dr', \quad (41a)$$

$$q_n = \int_{[0, r_0 - r_1], [r_0 + r_1, \infty]} \frac{\varrho(r') \cdot r'^2}{(r' - r_0)^{n+1}} dr'. \quad (41b)$$

Gl. (40) ist ohne jede Vernachlässigung und Einschränkung aus (35) abgeleitet worden und daher Gl. (35) vollständig äquivalent. Das Potential $V(r)$ ist in eine Reihe entwickelt, deren Glieder folgendes bedeuten:

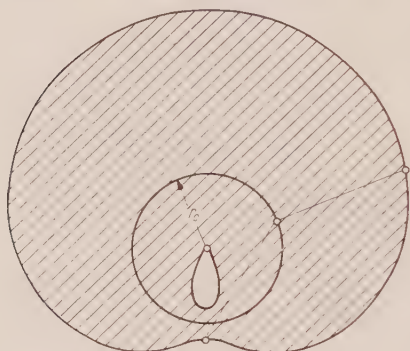


Fig. 5. „Innerer“ und „äußerer“ Quellpunktsbereich
[vgl. Text zu Formel (39)]

$\int \frac{p_n}{r_1^{n+1}} P_n(\cos \gamma) d\Omega'$ ist das Potential einer winkelabhängigen 2^n -Pol-Belegung (Flächendichte $\frac{p_n}{r_0^2}$) auf der Kugeloberfläche, welche die Ersatzquellenverteilung für ϱ im inneren Quellpunktsbereich $|r'_1| < |r_1|$ darstellt. p_n = innere Ersatzquelle.

$\int r_1^n q_n P_n(\cos \gamma) d\Omega'$ ist das Potential einer Ersatzquellenbelegung auf der Kugeloberfläche,

welche die Quellenverteilung ϱ im äußeren Quellpunktsbereich $|r'_1| > |r_1|$ ersetzt. Das Potential dieser äußeren Ersatzquellen q_n weist allerdings eine ganz andere Abstandsabhängigkeit auf als das von p_n .

Der innere ($|r'_1| < |r_1|$) und äußere ($|r'_1| > |r_1|$) Quellpunktsbereich sind dargestellt in Fig. 5 für einen Aufpunkt mit Abstand $1,2 \cdot r_0$ vom Zentrum.

Wir vernachlässigen nun unter der Annahme, daß $\varrho(r')$ für $r' \rightarrow \infty$ hinreichend stark verschwindet:

α) alle höheren Momente p_n ab $n = 3$,

β) alle Ersatzquellen, welche die im äußeren Quellpunktsbereich $|r'_1| > |r_1|$ befindliche Quellverteilung ersetzen,

γ) die Winkelabhängigkeit von p_1 , indem wir in (41a) statt bis zur oberen Grenze $r_0 + r_1$ bis ∞ integrieren und den Fall $r < 2r_0$ ausschließen.

Ferner wählen wir r_0 so, daß $p_2 = 0$ wird. Diese Bedingung ist stets erfüllbar, wenn die Gesamtladung Null ist. In diesem Fall ist nämlich das Dipolmoment p_1 konstant bezüglich r_0 , und p_2 hängt linear von r_0 ab.

Die Bedingung $p_2 = 0$ bestimmt eindeutig einen Punkt

$$r_0 = \frac{\int \varrho r'^2 r'^2 dr'}{2 \int \varrho r'^2 r' dr'} = \frac{\int \varrho r'^4 dr'}{2 p_1}, \quad (42)$$

den wir Dipolmittelpunkt nennen. Er ist analog dem Massenmittelpunkt bzw. dem Ladungsmittelpunkt, für den das statische Moment bzw. das Dipolmoment verschwindet, durch das Verschwinden des Quadrupolmomentes p_2 definiert.

Ist also die Gesamtladung Null, wie stets bei einem neutralen Atom, so geht mit den Vernachlässigungen α, β, γ und der Bedingung $p_2 = 0$ das Potential $V(r)$ über in $V'(r)$. $V'(r)$ ist das Potential einer Doppelschicht auf der Oberfläche der Kugel mit Radius r_0 :

$$V'(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r > r_0 \\ -\frac{4\pi p_1}{r_0^2} & \text{für } r < r_0. \end{cases}$$

Natürlich gelten die Vernachlässigungen α, β, γ nur für einen hinreichend entfernten Aufpunkt. Bis zu welcher Entfernung die Näherung V' für V gut ist, hängt vom jeweiligen ϱ ab. Das soll aber hier nicht untersucht werden.

Der Vorteil der bisherigen Rechnung ist der, daß die Beziehung des Stufenpotentials zum Potential einer kugelsymmetrischen Quellschicht ϱ , die im Unendlichen hinreichend stark verschwindet, und für die die Gesamtladung Null ist, sichtbar wird:

Das Stufenpotential ist im allgemeinen eine Näherung von $V(r)$ bis zur zweiten Ordnung in der Reihenentwicklung von $V(r)$ nach den Potentialen von Multipolschichten auf der Oberfläche der Kugel mit Radius r_0 ; es ist eine Näherung von $V(r)$ bis zur dritten Ordnung, wenn r_0 einen solchen Wert hat, daß das Quadrupolmoment auf der Kugeloberfläche verschwindet.

Die Näherung bis zur dritten Ordnung ist offenbar — im Sinne dieser Reihenentwicklung — die beste Näherung, die man mit einem Topfpotential erreichen kann. Fordert man also die „beste Approximation“ von V durch ein Stufenpotential V' , so sind Radius r_0 und Tiefe des Potentialtopfes V_0 festgelegt durch die beiden Gleichungen:

$$p_2 = \int \varrho(r') \cdot (r' - r_0)^2 \cdot r'^2 dr' = 0 \quad (43a)$$

$$V_0 = -\frac{4\pi}{r_0^2} \int \varrho(r') r'^3 dr' \quad (43b)$$

$U = -eV_0$ = potentielle Energie eines Elektrons innerhalb der Kugel.

Damit haben wir eine vollständige Anleitung gefunden, für eine beliebig vorgegebene Ladungsverteilung ϱ eines neutralen Atoms Radius und Tiefe des approximierenden Potentialtopfes zu berechnen. Dabei kann der Fall eintreten, daß das Wertepaar U, r_0 einen oder mehrere diskrete Energieniveaus zuläßt. Dann sind für die Berechnung des

Gesamtemissionskoeffizienten die Grenzkontinua und die frei-frei-Strahlung zu überlagern. Es kann aber auch der andere Fall eintreten, daß U, r_0 diskrete Energieniveaus ausschließt, nämlich dann, wenn Gl. (28) für diese Werte von U, r_0 im Bereich $E < 0$ keine Lösung besitzt. Dann gibt es nur eine frei-frei-Emission.

2. Anwendung auf das Wasserstoffatom

Die Ladungsverteilung des H-Atoms im Grundzustand ist bekannt:

$$\varrho = \frac{e}{4\pi} \delta(r) - \frac{e}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad a_0 = \text{erster Bohrscher Radius.}$$

Approximiert man das zu diesem ϱ gehörende wahre Potential U durch das Potential einer Doppelschicht U' bis zur zweiten Ordnung ($p_2 \neq 0$), so läßt U' keinen, einen oder mehrere diskrete Energieterme zu, je nachdem, welchen Radius r_0 die Kugel hat, deren Oberfläche mit der Doppelschicht belegt ist. Bei „bester Approximation“ ($p_2 = 0$) findet man nach der in Abschnitt 1 dargestellten Methode:

$$\left. \begin{aligned} r_0 &= a_0 = 0,5292 \text{ \AA} \\ U' &= -65,374 \cdot 10^{-12} \text{ erg.} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Mit diesen Werten bekommt man einen diskreten Energieterm $E_0 = -1,32 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = -0,824 \text{ eV}$, ein Wert, der von dem experimentell gefundenen Wert $E_0 = -1,2 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ nur um 10% abweicht. Der Absorptionskoeffizient $K(\nu)$ zum Wertepaar (44) stimmt ziemlich genau mit dem in Fig. 3 (für $r_0 = 0,5 \text{ \AA}$) dargestellten überein.

Der Begriff „beste Approximation“ wurde durch eine Reihenentwicklung definiert, die mit unserem Eigenwertproblem nichts zu tun hatte. Nun zeigt sich beim Beispiel des H-Ions, daß der am besten approximierende Potentialtopf auch bezüglich der Energieeigenwerte eines in ihm gebundenen Elektrons und sogar bezüglich der Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus dem gebundenen Zustand in das Kontinuum (Abschnitt V, Fig. 3) eine gute Näherung des wahren Potentials $U(r)$ ist. So darf man wohl annehmen, daß der am besten approximierende Potentialtopf für derartige Probleme überhaupt eine gute Näherung für $U(r)$ darstellt und auch bei höheren neutralen Atomen einigermaßen zuverlässige Ergebnisse liefert.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. HETTNER, danke ich sehr für die Stellung des Themas dieser Arbeit, für wertvolle Ratschläge und für sein stets förderndes Interesse. Ferner danke ich Herrn Dr. F. ENGELMANN und Herrn G. SAUERMANN für manche nützliche Diskussion.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Thermolumineszenz von KCl und NaCl nach Röntgen- und UV-Bestrahlung bei Heliumtemperatur*

Von

FRED FISCHER

Mit 20 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. März 1961)

Glow curves of luminescence are recorded in the range from 10° K to 300° K. One gets characteristic changes by prior annealing the single crystals in O₂ or HCl. Also an increase of the lattice disorder causes new glow bands. In KCl a strong glow band always appears at 40° K after irradiating with X-rays or ultraviolet light in the range of the exciton bands. It is ascribed to trapped excitons, which become mobile at that temperature. For X-ray irradiated KCl the glow curve of luminescence is compared with the electrical glow bands and with the concentration change of known defects. The half width ΔT of all glow bands is found proportional to the temperature of the maximum: $\Delta T = (0.08 \pm 0.02) T_m$.

Einleitung

Für die Aufklärung der Eigenschaften atomarer Fehlstellen in Alkalihalogeniden haben sich die Methoden der optischen Absorptionsmessung und der paramagnetischen Resonanzmessung hervorragend bewährt. Es mehren sich nun die Versuche, auch sog. elektrische Glowkurven und Lumineszenzglowkurven¹⁻⁵ zur Unterstützung der gewonnenen Vorstellungen heranzuziehen. Ein Vergleich mit Ergebnissen des thermischen Ausbleichens bekannter Absorptionsbanden erscheint besonders fruchtbar. In letzter Zeit haben CAPE und JACOBS⁶, KINGSLEY und MAURER⁷, sowie CAPE⁸ über die Eigenschaften von optischen Zentren berichtet, die in KCl und KBr durch Röntgenstrahlen oder ultraviolettes Licht bei Temperaturen zwischen 10° und 15° K erzeugt

* Diese Arbeit wurde an der University of Illinois, Urbana, Ill., USA ausgeführt und teilweise unterstützt durch das Office of Scientific Research of the U.S. Air Force.

¹ DUTTON, D., and R. MAURER: Phys. Rev. **90**, 126 (1953).

² TEEGARDEN, K., u. R. MAURER: Z. Physik **138**, 284 (1954).

³ DELBECQ, C. J., P. PRINGSHEIM u. P.H. YUSTER: Z. Physik **138**, 266 (1954).

⁴ HALPERIN, A., A.A. BRANER and E. ALEXANDER: Phys. Rev. **108**, 928 (1957).

⁵ HALPERIN, A., N. KRISTIANPOLLER and A. BEN-ZVI: Phys. Rev. **116**, 1081 (1959).

⁶ CAPE, J., and G. JACOBS: Phys. Rev. **118**, 946 (1960).

⁷ KINGSLEY, J., D.: Phys. Rev. to be published.

⁸ CAPE, J.: Technical Note No. 5, 017–412, University of Illinois, August, 1960.

werden. Es handelt sich im wesentlichen um die Banden H , V_K und V_1 , sowie die F - und F' -Bande.

Bestrahlt man einen KCl-Einkristall bei der Temperatur des flüssigen Heliums mit Röntgenstrahlen, so beobachtet man optisch die Banden H , F und V_K . Da die Banden V_K und V_1 sich sehr stark überlagern, ist auch V_1 nicht auszuschließen. Die paramagnetische Resonanz^{9 12} zeigt H -, V_K - und F -Zentren, deren Struktur nun sehr genau bekannt ist. Wärmt man den Kristall auf, so erfolgt bei etwa 25 °K eine Erhöhung der H -Bande um 10 bis 40%, während die F -Bande kleiner wird. Diese Änderung rührt vermutlich vom Zerfall eines anderen noch unbekannten Zentrums her. Bei etwa 40 °K verschwindet das V_K -Zentrum und die F -Bande wird um etwa 15% verkleinert. Da die thermische Stabilitätsgrenze von V_K bei 205 °K liegt, muß auch hier ein anderes noch unbekanntes Zentrum zerfallen. Bei 56 °K wird das H -Zentrum instabil. Man nimmt an, daß es beweglich wird und mit den übrigen Zentren reagiert. Es entstehen V_1 und V_K . Die Zahl der F -Zentren wird verringert. Die Struktur des V_1 -Zentrums ist nicht bekannt. Da es wahrscheinlich diamagnetisch ist, stehen nicht die wirksamen Mittel der Spinresonanz zur Verfügung.

Wärmt man zu höheren Temperaturen auf, so zerfällt bei 128 °K das V_1 -Zentrum und die F -Bande wird kleiner. Bei etwa 140 °K werden offenbar Elektronen aus noch unbekannten Zentren befreit, die den Bestand der V_K -Zentren stark reduzieren. Der Rest von V_K -Zentren wird dann bei 205 °K instabil. Schließlich müssen bei genügend hohen Temperaturen alle Zentren durch Dissoziation und Rekombination wieder verschwunden sein, solange die Stöchiometrie des Kristalls erhalten bleibt.

In dieser Arbeit sollen die Glowkurven der Lumineszenz in KCl und NaCl gemessen werden. Solche Messungen haben HALPERIN u. Mitarb.^{4,5} nach Röntgenbestrahlung bei 80 °K ausgeführt. Hier soll die Bestrahlung bei der Temperatur des flüssigen Heliums erfolgen, damit die erwähnten optischen und paramagnetischen Experimente am KCl damit verglichen werden können. Neben den Röntgenstrahlen soll das ultraviolette Licht auf seine Wirksamkeit für die Erzeugung von Thermolumineszenz untersucht werden. Hier interessiert auch die spektrale Abhängigkeit der Effekte. Da das ganze Gebiet der Thermolumineszenz in Festkörpern noch sehr wenig aufgeklärt ist, wird eine Reihe von Experimenten nur orientierenden Charakter tragen können. Der Einfluß einer Vorbehandlung mit O_2 oder HCl-Gas auf die Thermolumines-

⁹ FEHER, G.: Phys. Rev. **105**, 1122 (1957).

¹⁰ KÄNZIG, W., and T.O. WOODRUFF: Phys. Rev. **109**, 220 (1957).

¹¹ KASTNER, T.G., and W. KÄNZIG: J. Phys. Chem. Solids **3**, 178 (1957).

¹² DELBECQ, C. J., B. SMALLER and P.H. YUSTER: Phys. Rev. **111**, 1235 (1958).

zenz wird untersucht, um zwei Beispiele mit bekannten Verunreinigungen zu haben. Der Einfluß der Oberfläche oder allgemeiner von Gitterfehlstellen soll ebenfalls behandelt werden.

TEEGARDEN und MAURER² haben gezeigt, daß V_K -Zentren bei Heliumtemperatur photochemisch in H -Zentren überführt werden können. In Analogie zu solchen Experimenten sollen hier kombinierte Röntgen- und UV-Bestrahlung in ihrer Wirkung auf die Thermolumineszenz untersucht werden.

Experimentelles

Als Kristallmaterial stehen Einkristalle der Fa. Harshaw zur Verfügung. Das Absorptionsspektrum zeigt nur die OH-Banden. Typische Werte bei 20 °C sind: In NaCl, $\lambda_{\max} = 190 \text{ m}\mu$, $K_{\max} = 4,5 \text{ cm}^{-1}$; in KCl, $\lambda_{\max} = 204 \text{ m}\mu$, $K_{\max} = 1,5 \text{ cm}^{-1}$. Daneben werden in einer He-Atmosphäre nach KYROPOULOS aus dem Pt-Tiegel gezogene Einkristalle verwendet. Sie sind weitgehend frei von der OH-Bande. Außerdem werden Harshaw-Kristalle in einem abgeschmolzenen Vycorrohr in einer Atmosphäre von trockenem HCl-Gas oder in einem offenen Vycorrohr in strömendem O_2 getempert.

Zur Röntgenbestrahlung der Kristalle dient eine transportable Picker-Röhre (28 bis 42 kV, 20 mA, 6 cm Abstand vom Kristall). Monochromatisches UV-Licht wird von einem Vakuumgitterspektrometer geliefert, das ein Duplikat des von TEEGARDEN¹³ in Rochester, N.Y., gebauten Gerätes darstellt. Als Lichtquelle dient eine wassergekühlte Hanovia-Wasserstofflampe, die fensterlos an den Eintrittsspalt des Monochromators gedichtet ist. Ein regulierter Strom von H_2 -Gas gewährt konstante Brennbedingungen (250 mA, etwa 1100 V). Das Vakuum im Monochromator wird durch eine Öldiffusionspumpe besser als 10^{-4} mm Hg gehalten. An den Austrittsspalt ist der Kühltopf fensterlos angedichtet. Um ein Kondensieren von H_2 auf die mit flüssigem He gekühlten Teile zu vermeiden, ist der Austrittsspalt mit einer 0,3 mm dicken LiF-Scheibe abgedichtet. Diese hat bei 1500 \AA 50% Durchlässigkeit. So steht für Bestrahlungsexperimente bis 1400 \AA ausreichende Intensität zur Verfügung. Die Lineardispersion beträgt 40 \AA/mm . Mit einer festen Eintrittsspaltweite von 200μ und einer Austrittsspaltweite von 2000μ beträgt die spektrale Bandbreite 80 \AA .

Der verwendete Kühltopf hat die gleiche Bauart, wie der bei DUTTON und MAURER¹ beschriebene. Nur ist hier der Kristallhalter mit Faltenbälgen an dem He-Tank befestigt. Diese werden ebenfalls mit flüssigem He gefüllt und haben sich als absolut bruchfest und vakuumdicht erwiesen. Mit einer Stange, die durch das He-Bad zum Kristallhalter führt, läßt sich der Kristall in Vertikalrichtung aus dem optischen

¹³ EBY, J. E., K. J. TEEGARDEN and D. B. DUTTON: Phys. Rev. **116**, 1099 (1959).

Strahlengang herausnehmen. Dies erlaubt sowohl optische Absorptionsmessungen, als auch die Bestimmung der UV-Bestrahlungsintensität. Als Empfänger dient ein RCA-Multiplier vom Typ 6499. Seine Frontfläche ist mit einem geeignet dicken Film aus Na-Salicylat bedeckt. Damit ist eine halbwegs konstante spektrale Empfindlichkeit über den ganzen Wellenlängenbereich von 900 Å bis 5000 Å gewährleistet¹⁴. Für ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis beträgt die stabilisierte Spannung am Multiplier 700 V oder weniger. Über einen Leeds & Northrup-Gleichstromverstärker können auf dem Kompensationsschreiber Signalströme zwischen $2 \cdot 10^{-11}$ und $2 \cdot 10^{-6}$ Amp stufenweise registriert werden. Mittels einer O-Ring-Dichtung läßt sich der Einsatz des Kühltopfes um seine vertikale Achse drehen, so daß die einzige Einblicköffnung zum Kristall je nach Bedarf zum Austrittsspalt des Monochromators, zum Berylliumfenster oder zum Photomultiplier zeigt.

Die Temperatur des Kristalls wird (wie bei CAPE⁸) mit einem Thermoelement aus Au + 2,1 % Co und Ag + 0,37 % Au gemessen. Mit flüssigem Helium im inneren Dewar erreicht man 10 bis 15 °K. Ein elektrischer Heizer aus Konstantandraht, der zwischen He-Bad und Kristallhalter montiert ist, gestattet nach Verdampfen des Heliums ein Aufwärmen des Kristalls bis 100 °C. Mit 20 W Heizleistung werden etwa 30 min benötigt. Um einen zeitlichen Temperaturanstieg von ungefähr 7°/min über den ganzen Temperaturbereich zu bekommen, wird zwischen 10 °K und 100 °K die Heizleistung stufenweise von $\frac{1}{20}$ W auf 20 W erhöht. Da der zeitliche Temperaturanstieg bei fast allen Messungen nicht sehr unterschiedlich ist, können alle Glowkurven leicht miteinander verglichen werden.

Meßergebnisse

Sie werden in folgender Anordnung gebracht:

1. Röntgenbestrahlte Kristalle.
2. UV-bestrahlte Kristalle.
3. Einfluß der Kristallvorbehandlung.
4. Kombinierte Röntgen- und UV-Bestrahlung.
5. Lichtsummen einiger Glowkurven.

Soweit nicht anders vermerkt, werden für alle folgenden Versuche frisch gespaltene Einkristalle der Fa. Harshaw verwendet.

1. Röntgenbestrahlte Kristalle

a) NaCl-Kristalle bei He-Temperatur geröntgt. Im wesentlichen findet man fünf Maxima in den Glowkurven des geröntgten NaCl. Als Beispiel sehen wir in Fig. 1 eine Glowkurve, die nach 64-minütiger

¹⁴ JOHNSON, F. S., K. WATANABE and R. TOUSEY: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 702 (1951).

Röntgenbestrahlung (28 kV, 20 mA) gewonnen worden ist. Sie gibt den Photostrom am Ausgang des Multipliers als Funktion der Zeit an.

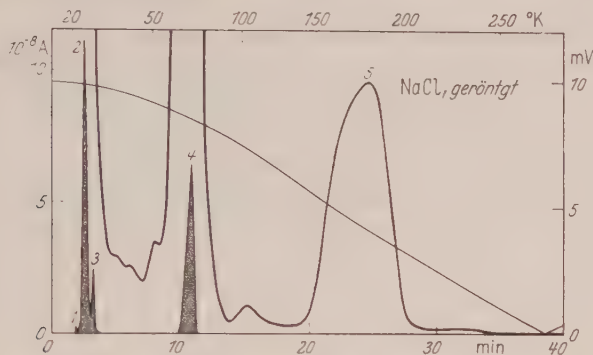


Fig. 1. NaCl geröntgt bei 10 °K. Schraffierte Kurve mit 200fach verkleinerter Ordinate

Die schwarz schraffierte Kurve stellt die Glowkurve mit einem Verkleinerungsverhältnis 1:200 dar. Die dünn eingezeichnete glatte Kurve

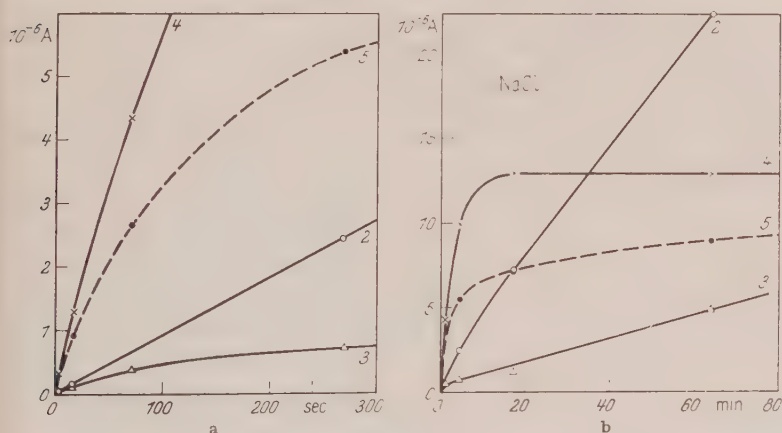


Fig. 2 a u. b. Lumineszenzintensität als Funktion der Röntgenbestrahlungszeit für verschiedene Glowbanden bei NaCl. Gestrichelte Kurve 10fach überhöht. a Kurze, b lange Bestrahlungszeiten

gibt die Thermospannung in mV an. Die zugehörigen Temperaturen sind am Kopf der Figur eingetragen. Diese Darstellung wird für alle folgenden Glowkurven beibehalten. Die Hauptmaxima der Glowkurven in Fig. 1 sind von 1 bis 5 durchnummeriert. Die Temperaturen der Maxima sind: 20 °K, 22,5 °K, 26,5 °K, 69 °K und 178 °K. Daneben finden sich schwache Banden. Die Struktur und Intensität der Glowkurve erweist sich reproduzierbar bei mehrfacher Wiederholung der Messung am selben Kristall und bei Benutzung verschiedener Kristalle.

Das Intensitätsverhältnis der Lumineszenzbanden ist vom Bestrahlungsfluß des Röntgenlichtes abhängig. In Fig. 2 ist die Intensität im Maximum der Glowbanden Nr. 2 bis 5 als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen. Teilbild a zeigt den Bereich kurzer Bestrahlungszeiten, Teilbild b den Bereich langer Bestrahlungszeiten. Die gestrichelte Kurve 5 ist mit zehnfach vergrößerter Intensität eingetragen. Bande 4 und 5 zeigen eine ausgesprochene Sättigung, während 2 und 3 nach anfänglicher schwacher Krümmung linear ansteigen.

b) KCl-Kristalle bei He-Temperatur geröntgt. Als Beispiel sehen wir in Fig. 3a eine Glowkurve, die nach etwa einstündiger Röntgenbestrah-

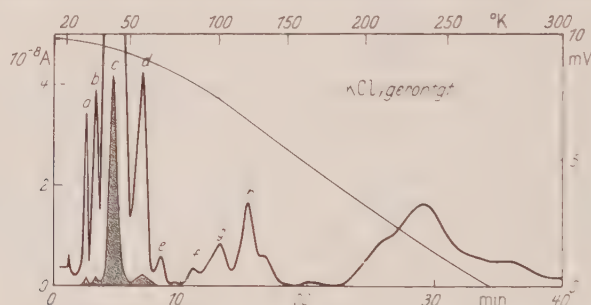


Fig. 3a. KCl geröntgt bei 10°K. Schraffierte Kurve mit 20fach verkleinerter Ordinate

lung (28 kV, 20 mA) erhalten wird. Die schwarz schraffierte Kurve gibt die ausgezogene Kurve um den Faktor 20 verkleinert wieder. Nur

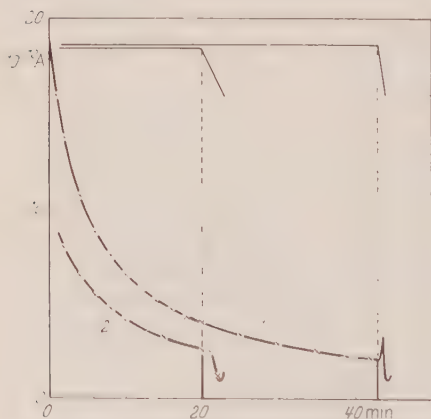


Fig. 3b. Beispiel für Lumineszenzlöschung

Banden mit gut aufgelöstem Maximum sind mit kleinen Buchstaben von a bis h gekennzeichnet. Im wesentlichen findet man nur Bande c bei 40°K, dann mit einer noch starken Intensität a, b und d bei 28, 33 und 55°K. Die Banden e, f, g und h haben ihr Maximum bei 64, 84, 102 und 122°K. Kleinere Banden finden sich bei 21, 72, 135 und 160°K. Die Glowbanden bei höheren Temperaturen überlagern sich gegenseitig stark. Maxima finden sich bei ungefähr 200, 235, 260 und

280°K. Der Hauptbande c sind zwei weitere Banden unterlagert, die bei sehr kurzer Bestrahlungsdauer (1 min) gut von ihr getrennt sind. Ihre Maxima liegen bei 36°K und 38°K.

Unmittelbar nach der Röntgenbestrahlung zeigt der KCl-Kristall starke Phosphoreszenz. Der Abfall der Phosphoreszenzintensität bei konstanter Temperatur kann weder durch eine monomolekulare noch durch eine bimolekulare Reaktion vollständig beschrieben werden. Unmittelbar nach Beginn des Temperaturanstieges verschwindet die Phosphoreszenz in einem Temperaturintervall von 4 °K (Fig. 3 b). Kurve 1 unterscheidet sich von Kurve 2 durch die vierfache Heizleistung, die sich in einem entsprechend schnelleren Temperaturanstieg ausdrückt (s. darüber die zugehörigen Thermospannungskurven). Man findet in Kurve 1 noch ein kleines Maximum. Das Erstaunliche ist in allen Fällen, daß die integrale Lichtsumme nach Einsetzen des Temperaturanstieges nur einen geringen Bruchteil dessen ausmacht, was man bei längerem Verbleiben des Kristalls bei derselben Temperatur noch

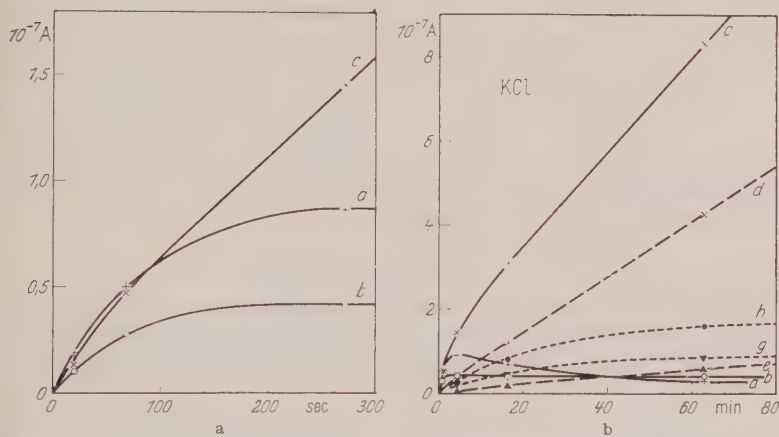


Fig. 4 a u. b. Lumineszenzintensität als Funktion der Röntgenbestrahlungszeit für verschiedene Glowbande bei KCl. Gestrichelte Kurven 10fach überhöht. a Kurze, b lange Bestrahlungszeiten

erwartet hätte. Dieser Befund stellt offenbar ein neues Beispiel dar für einen mit der Lumineszenz konkurrierenden, strahlungslosen Übergang, dessen Wahrscheinlichkeit mit der Temperatur rasch ansteigt. Derartige Fälle sind von KRÖGER, HOOGENSTRAATEN¹⁵, u. a., bei allerdings wesentlich höheren Temperaturen untersucht worden.

In Fig. 4a und b ist wieder die Intensität im Maximum der Glowbanden a, b, c, d, e, g, h als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen. Im Vergleich mit Fig. 2 für NaCl finden wir bei KCl nur etwa $\frac{1}{20}$ der Lumineszenzintensitäten. Für die gestrichelten Kurven ist der Intensitätsmaßstab wieder um den Faktor 10 verkleinert zu denken. Die Banden c, d und e wachsen linear mit der Bestrahlungszeit an. Die Anfangskrümmung in Kurve c rührt von den unterlagerten zwei Banden her, die offenbar genau, wie die Banden a und b schnell gesättigt werden. a durchläuft ein ausgesprochenes Maximum. Auch die Banden g und h zeigen Andeutung von Sättigung, wenn auch viel später als a

¹⁵ KRÖGER, F.A., W. HOOGENSTRAATEN, M. BOTTEMA u. T.P. J. BOTDEN Physica, Haag 14, 81 (1948).

und b. Alle Meßpunkte sind an ein und demselben Kristall in der Reihenfolge zunehmender Bestrahlungszeiten gewonnen. Inwieweit sich ein Einfluß der Vorgeschichte auf das Sättigungsverhalten dieser Banden auswirkt, ist nicht untersucht worden.

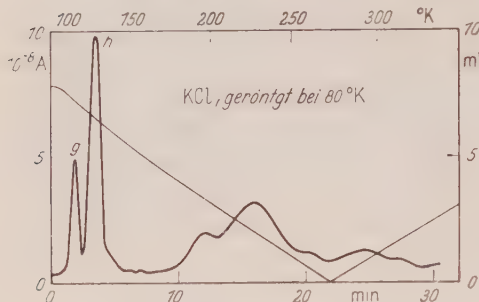


Fig. 5. KCl geröntgt bei 80 °K

und MAURER¹ mitgeteilte Glowkurve besitzt die gleiche Struktur, bis auf die erste Bande bei 105° K. Diese und die Bande bei 124 °K können als Banden g und h der Fig. 3 identifiziert werden.

Ergänzend zu den Bestrahlungen bei He-Temperatur sind KCl-Kristalle auch bei 80° K bestrahlt worden. Ein Beispiel der gefundenen Glowkurven ist in Fig. 5 wiedergegeben. Es stimmt in allen Einzelheiten mit der von HALPERIN u. Mitarb.⁴ unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen Glowkurve überein. Auch die von DUTTON

2. UV-bestrahlte Kristalle

Die Bestrahlung mit ultravioletttem Licht wird im wesentlichen auf den Bereich um die langwelligste Excitonenbande von NaCl bzw. KCl beschränkt. Sie zeigt bekanntlich eine Dublettaufspaltung und ihre

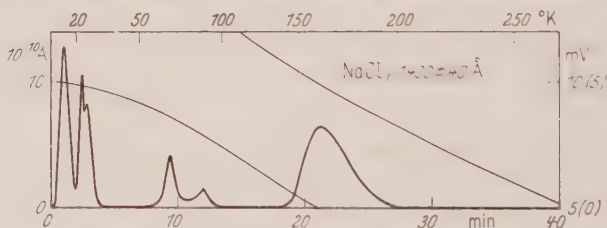


Fig. 6. NaCl bestrahlt mit $1400 \pm 40 \text{ Å}$ bei 10 °K

beiden Maxima liegen für Temperaturen unterhalb 80 °K bei 156 m μ und 153 m μ bzw. bei 160 m μ und 157 m μ ¹³. Die Bestrahlung erfolgt meistens mit dem Spektralband $1600 \pm 40 \text{ Å}$. Dort besitzt die Wasserstofflampe ihre maximale Intensität und das eingestrahlte Licht gelangt in die langwellige Flanke der ersten Excitonenbande. Bestrahlungszeiten von 60 min liefern etwa 10^{11} einfallende Lichtquanten und ergeben eine gut ausmeßbare Glowkurve. Bei Einstrahlung mit 1400, 1500 und 1700 Å wird entsprechend länger belichtet, um etwa die gleiche Anzahl eingestrahelter Lichtquanten zu haben.

a) NaCl-Kristalle. Die stärksten Glowbanden werden bei 68 °K, 87 °K und 155 °K gefunden. Sieben Versuche sind ausgeführt worden mit Einstrahlung bei 1400 Å, 1500 Å oder $1600 \pm 40 \text{ Å}$. Fig. 6 zeigt ein

Beispiel nach Einstrahlung mit 1400 \AA , Fig. 7 zeigt ein Beispiel nach Einstrahlung mit 1600 \AA .

Die 68°K -Bande stimmt mit der Bande 4 von Fig. 1 überein. Dagegen werden die 87°K -Bande und die 155°K -Bande nicht in geröntgten Kristallen gefunden. Zwei schwache Banden bei 225°K und bei 280°K werden nur mit 1600 \AA erzeugt. Von den Tieftemperaturbanden erscheint die 21°K -Bande nur an frischen Spalt-

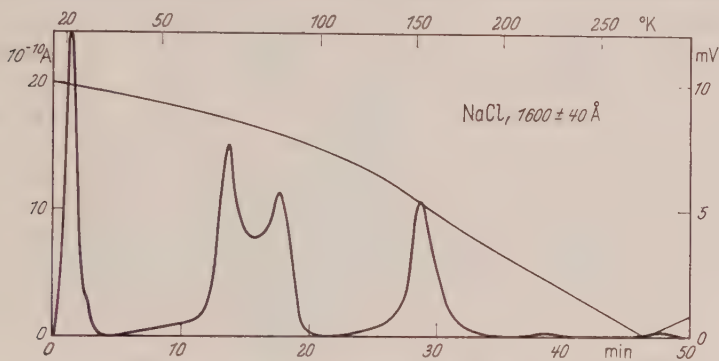


Fig. 7. NaCl bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10°K

flächen mit 1600 \AA . Bei Wiederholung desselben Versuches am gleichen Kristall ist sie nicht mehr vorhanden. Die 25°K -Bande erscheint in jedem Fall, aber schwach. Sie könnte der Bande 3 in geröntgtem NaCl entsprechen (Fig. 1). Die Banden bei 17°K und 23°K erscheinen nur bei Bestrahlung mit 1400 \AA oder 1500 \AA .

b) KCl-Kristalle. Insgesamt 18 Messungen sind ausgeführt worden. Die wichtigsten Glowbanden haben ihr Maximum bei 39°K und 118°K . Die 39°K -Bande entspricht mit ziemlicher Gewißheit der Bande c in geröntgten Kristallen. Die 118°K -Bande erscheint mit wechselnder Stärke von Kristall zu Kristall. Sie ist vielleicht mit der Bande h in geröntgten Kristallen identisch. Mehr über diese Glowbande findet sich in den Abschnitten 3b und 3d. Zwei Beispiele solcher Glowkurven werden in Fig. 8 und Fig. 9 gezeigt. Kleinere Banden finden sich bei $23, 26, 35, 54, 96$ und etwa 200°K . Die beiden letzten rühren von einer ungewollten Beschädigung eines Teiles der Oberfläche her, die beim Spalten des Kristalls mit einer Rasierklinge passiert ist. Dieser Aufräuhungseffekt wird in Abschnitt 3a ausführlicher behandelt werden. An glatt gespaltenen Kristallflächen werden diese Banden sonst nicht beobachtet.

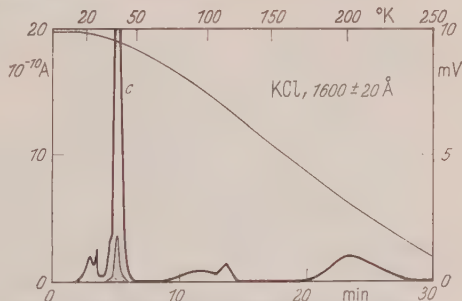


Fig. 8. KCl bestrahlt mit $1600 \pm 20 \text{ \AA}$ bei 10°K .
Schrattierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

Die Abhängigkeit der Glowkurven von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes wird besonders im Hinblick auf die wichtige 39 °K-Bande eingehender untersucht. Es zeigt sich, daß diese Bande praktisch nur mit $1610 \pm 10 \text{ \AA}$ und mit $1500 \pm 40 \text{ \AA}$ erzeugt wird. Sie erscheint dagegen nicht mit Licht

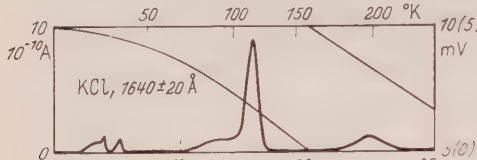


Fig. 9. KCl bestrahlt mit $1640 \pm 20 \text{ \AA}$ bei 10 °K

Die 118 °K-Bande wird nicht bei Einstrahlung zwischen 1460 \AA und 1580 \AA beobachtet, mit $1640 \pm 20 \text{ \AA}$ erscheint sie stärker, als mit $1600 \pm 20 \text{ \AA}$ (s. Fig. 8 und 9). Die Banden bei 96 und 200 °K erscheinen nicht mit $1560 \pm 20 \text{ \AA}$, jedoch bei Einstrahlung oberhalb 1600 \AA .

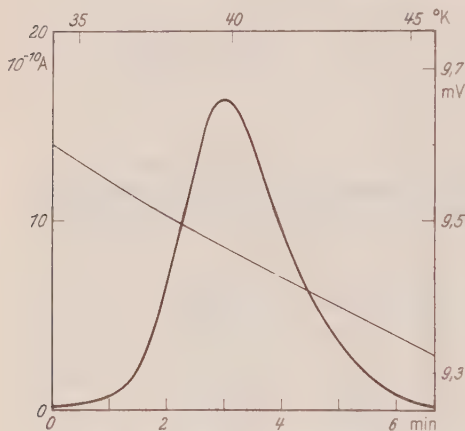


Fig. 10. Zur Form der Glowbande c in KCl

zwischen 1540 \AA und 1600 \AA bzw. langwelliger, als 1620 \AA . Es sind keine Versuche unternommen worden, den Wellenlängenbereich zwischen 1460 \AA und 1540 \AA an der kurzwelligen Flanke der ersten beiden Excitonenbanden weiter einzuengen.

Ihrer besonderen Gestalt wegen ist die 39 °K-Bande noch einmal mit geringerer Aufwärmrate ($1,5 \text{ °K/min}$) registriert worden. Dies zeigt Fig. 10. Die ansteigende Flanke ist steiler, als die abfallende. Dieser für Glowbanden seltene Befund zeigt sich an allen gemessenen 39 °K-Banden, unabhängig von der Bestrahlungszeit.

3. Einfluß der Kristallvorbehandlung

a) Oberflächenbearbeitete Kristalle. Die zu bestrahlende Oberfläche wird mit Schmirgelpapier vorsichtig soweit aufgeraut, daß sie gleichmäßig getrübt erscheint. Das verwendete UV-Licht besitzt im Bereich der Excitonenbanden eine sehr geringe Eindringtiefe (10^3 bis 10^4 \AA). Es ist also zu erwarten, daß dieses Licht nur in den stark gestörten Kristallbereichen absorbiert wird.

NaCl-Kristalle. Fig. 11 zeigt das Ergebnis einer solchen Vorbehandlung. Nach Lichteinstrahlung mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ erhalten wir eine völlig veränderte Glowkurve. Zum Vergleich wähle man Fig. 7. Die einzig vorherrschende Bande liegt bei 153 °K. Sie wird nicht in geröntgten Kristallen gefunden und könnte mit der 155 °K-Bande in Fig. 7 verwandt sein. Daneben erscheint eine schwächere Bande bei 244 °K. Sie

ist im Vergleich zur 153 °K-Bande zu schwach, als daß sie in Fig. 7 gefunden werden könnte. Unterhalb von 153 °K befindet sich eine Reihe von mehr als neun Banden. Unter ihnen sind die 68 °K-Bande und die 87 °K-Bande aus Fig. 7.

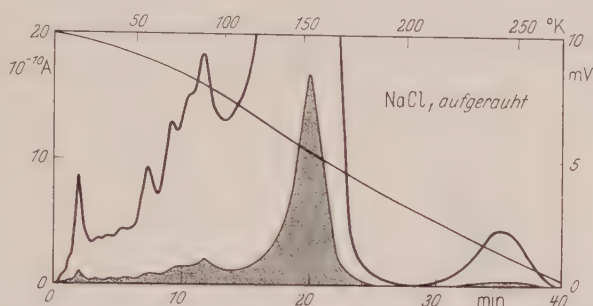


Fig. 11. NaCl (Oberfläche aufgeraut) bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10 °K. Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

KCl-Kristalle. Hier sind die Veränderungen der Glowkurve gegenüber Fig. 8 nicht so einschneidend. Jedoch erhält man wie bei NaCl eine um den Faktor 5 bis 10 vergrößerte Lumineszenzausbeute. In Fig. 12 sehen wir als Beispiel eine Glowkurve nach Bestrahlung mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$. Die stärksten Banden sind bei 39 °K, 95 °K und 200 °K. Die bekannte 39 °K-Bande bleibt auch in dem stark gestörten Kristall vorhanden. Die Banden bei 95 °K und 200 °K sind hier wesentlich stärker, als in Fig. 8. In dem dort gebrachten Beispiel stellten sie einen vermeidbaren Nebeneffekt dar. Die Möglichkeit, daß etwa anhaftende Schmirgelkörner eine dieser Glowbanden verursachen, ist ausgeschlossen. Sie müßten in NaCl und KCl die gleichen Banden ergeben. Außerdem erzeugt man die gleichen Effekte, indem man die Kristalloberfläche mit einer Rasierklinge aufraut.

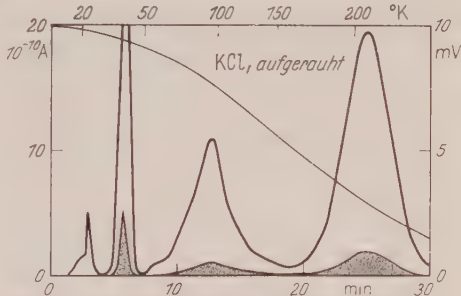


Fig. 12. KCl (Oberfläche aufgeraut) bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10 °K. Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

b) Vorbehandlung mit Sauerstoff. Sie erfolgt durch Tempern eines KCl- bzw. NaCl-Einkristalls bei 700 °C in einer Atmosphäre von reinem O_2 . Eine Abhängigkeit vom Druck des Sauerstoffgases wird nicht untersucht. Da nicht bekannt ist, wie weit der Sauerstoff in den Kristall hineindiffundiert ist, wird die äußere Oberfläche für die UV-Bestrahlung

verwendet. Diese Versuche dienen mehr einer ersten Orientierung. Die Bestrahlung erfolgt nur mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$.

NaCl-Kristalle. In Fig. 13 ist ein Beispiel gezeigt. Die wichtigsten Banden erscheinen bei 66°K , 86°K und 172°K . Daneben finden sich

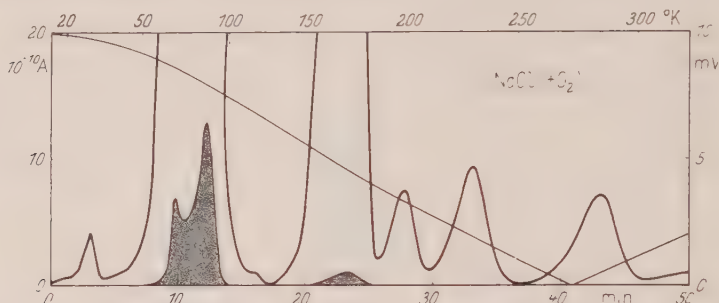


Fig. 13. NaCl (+ O₂) bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10°K . Schraffierte Kurve mit 100fach verkleinerter Ordinate

welche bei 199°K , 231°K und 285°K . Die 66°K -Bande und besonders die 86°K -Bande sind hier wesentlich größer, als die entsprechenden in Fig. 7. Für die übrigen Banden findet sich keine Verwandtschaft zu den vorher besprochenen.

KCl-Kristalle. Die wichtigsten Banden finden sich bei 24°K , 39°K , 119°K , 145°K und etwa 245°K (Fig. 14). Die 24°K -Bande erscheint als einzige,

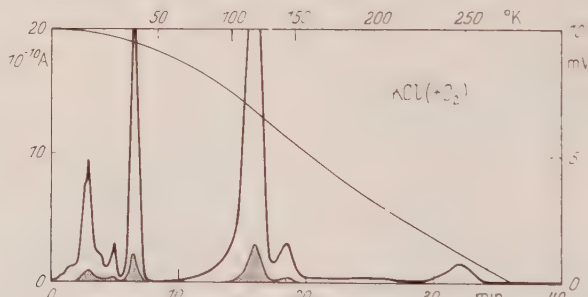


Fig. 14. KCl (+ O₂) bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10°K . Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

wenn man mit $2000 \pm 40 \text{ \AA}$ bestrahlt. Die 39°K -Bande und die 119°K -Bande sind die gleichen, wie in Fig. 8. Letztere erscheint hier bedeutend stärker. Die Banden bei 119°K , 145°K und 245°K fehlen nach Bestrahlung mit $1500 \pm 40 \text{ \AA}$.

c) *Vorbehandlung mit HCl-Gas.* Sie erfolgt durch mehrstündiges Tempern eines NaCl- bzw. KCl-Einkristalls in einem mit trockenem HCl gefüllten, abgeschmolzenen Vycorrohr bei etwa 720°C . Das HCl-Gas

bewirkt einen vollständigen Abbau der OH-Bande im optischen Absorptionsspektrum. Dafür erscheinen in KCl zwei schwache Banden zwischen 260 und 270 m μ , die jedoch bei anschließendem Tempern im Vakuum ebenfalls verschwinden, ohne daß die OH-Bande wieder erscheint. Die Bestrahlung erfolgt nur mit 1600 ± 40 Å.

NaCl-Kristalle. Die wichtigsten Banden erscheinen bei 22, 70, 87, 153, 175, 199 und etwa 225 °K (Fig. 15). Besonders auffällig ist die

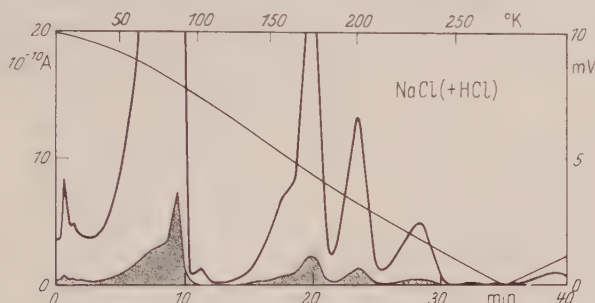


Fig. 15. NaCl (+HCl) bestrahlt mit 1600 ± 40 Å bei 10 °K. Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

sehr starke Phosphoreszenz unmittelbar nach der Bestrahlung. Sie liefert in 40 min die doppelte Lichtmenge im Vergleich zur anschließenden gesamten Glowkurve. Die Banden bei 70, 87 und 175 °K dürften mit bereits beschriebenen Glowbanden verwandt sein.

KCl-Kristalle. Die wichtigsten Banden erscheinen bei 39, 115 und 250 °K (Fig. 16). Daneben finden sich Banden bei 143, 190 und 295 °K,

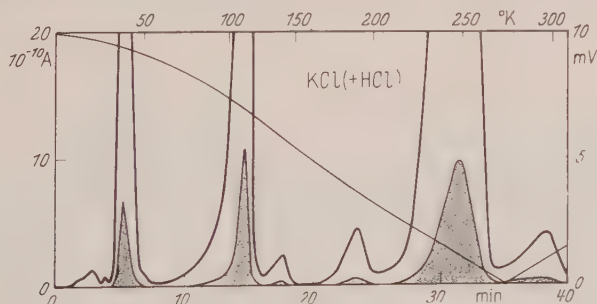


Fig. 16. KCl (+HCl) bestrahlt mit 1600 ± 40 Å bei 10 °K. Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

und schwach bei 22, 28 und 32 °K. Die 39 °K-Bande ist die gleiche, wie in allen bisher besprochenen Glowkurven des KCl. Die 115 °K-Bande ist die gleiche wie in Fig. 14 und Fig. 8, jedoch hier viel stärker. Die 250 °K-Bande ist sehr stark und erscheint nur schwach in Fig. 14 nach O₂-Behandlung.

d) In He-Atmosphäre gezogene KCl-Kristalle. Zwei Kristalle sind untersucht worden. Beide sind nach der Kyropoulos-Methode unter strömendem He gezogen worden. Für den ersten Kristall sind Harshaw-Einkristalle, die bereits hohe Reinheit aufweisen, wieder in einem Pt-Tiegel aufgeschmolzen worden. Der zweite Kristall ist aus analysenreinem Material hergestellt worden. Wieder erfolgt die Einstrahlung mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$. Der erste Kristall liefert eine Glowkurve, die nur die starke 39°K -Bande zeigt. *Es fehlt dagegen diesmal die 116°K -Bande.* Die Glowkurve des zweiten Kristalls zeigt demgegenüber mehr Struktur, als die eines Harshaw-Kristalls. Neben der 39°K -Bande

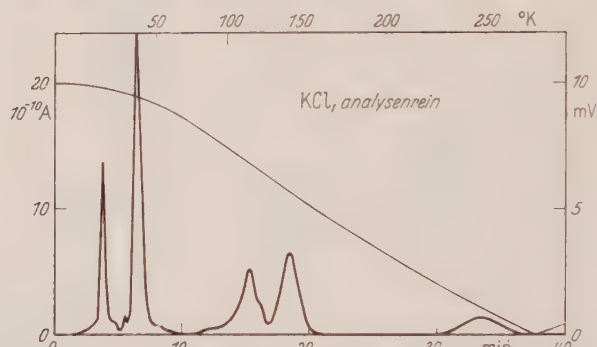


Fig. 17. KCl (aus analysenreinem Material nach KYROPOULOS unter He gezogen) bestrahlt mit $1600 \pm 40 \text{ \AA}$ bei 10°K

erscheint verhältnismäßig stark die 116°K -Bande, diesmal mit Andeutung von Struktur (Fig. 17). Daneben sieht man noch bei 144°K und bei 246°K je eine Bande.

4. Kombinierte Röntgen- und UV-Bestrahlung am KCl

Für diese Versuche wird zur UV-Bestrahlung nicht der Vakuum-monochromator benötigt. Es handelt sich vielmehr um die Übertragung der von TEEGARDEN und MAURER² ausgeführten photochemischen Umwandlung der V_L -Zentren in H -Zentren auf die Thermolumineszenzkurven. Ein bei 80°K geröntgter Kristall zeigt in optischer Absorption gewöhnlich ein sehr komplexes Gemenge von F , F' , V_L , V_K , V_4 , V_2 , V_7 und α . TEEGARDEN und MAURER haben gezeigt, daß nach Abkühlen auf He-Temperatur durch Einstrahlen in die V_L -Bande, diese in die H -Bande umgewandelt wird. Im Gegensatz zu den bisherigen UV-Bestrahlungen wird also hier nicht in den Bereich der Excitonenbanden, sondern in den vor der Röntgenbestrahlung völlig durchlässigen Spektralbereich eingestrahlt. Um bei den entsprechenden Thermolumineszenzmessungen zur ersten Orientierung einen möglichst großen Effekt zu erzielen, wird

mit dem unzerlegten Licht einer Hg-Lampe bestrahlt. Zwei Typen stehen zur Verfügung: Die Uviarc-Lampe liefert Licht bis zu etwa 2000 Å, die wassergekühlte GE H6-Lampe liefert Licht bis zu etwa 3000 Å. Die Hauptintensität ist in den Spektralbereichen um 3650 Å, 4030 Å und 4360 Å.

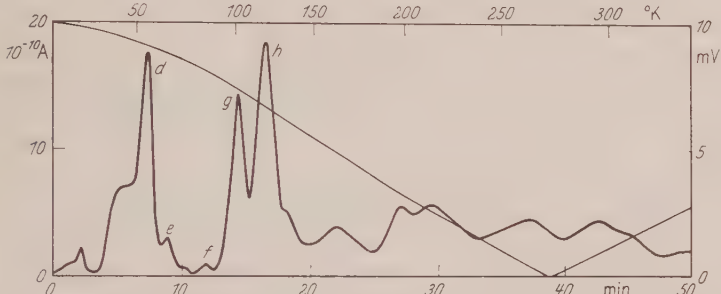


Fig. 18. KCl geröntgt bei 80 °K (28 kV; 20 mA; 20 min) und anschließend mit der Uviarc (4 Std) bei 10 °K bestrahlt

Drei verschiedene Versuche seien beschrieben: Bestrahlt man einen KCl-Kristall bei He-Temperatur mit der Uviarc-Lampe (GE H4) ohne vorherige Röntgenbestrahlung (Bestrahlungszeit 90 min, Abstand 10 cm), so erscheint keine einzige Glowbande, insbesondere keine Glowbande bei 56 °K. Bestrahlt man mit Röntgenlicht bei 80 °K, kühlt auf 10 °K

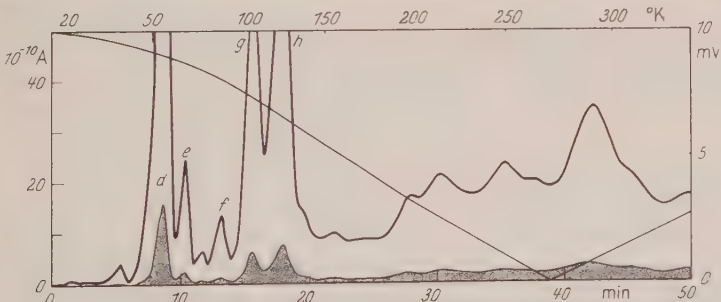


Fig. 19. Glowkurve von KCl geröntgt bei 80 °K (28 kV; 20 mA; 50 min) und anschließend mit der GE-H 6 (50 min) bei 10 °K bestrahlt. Schraffierte Kurve mit 10fach verkleinerter Ordinate

ab und mißt dann die Glowkurve, so erscheint verständlicherweise bis zu 80 °K keine Glowbande. Oberhalb 80 °K erhält man die in Fig. 5 beschriebene Glowkurve. Bestrahlt man erst bei 80 °K mit Röntgenlicht, kühlt dann ab auf 10 °K und bestrahlt anschließend mit einer Hg-Lampe, so erhält man eine von Fig. 5 stark abweichende Glowkurve. Zwei Beispiele sind in Fig. 18 und Fig. 19 wiedergegeben. Die Bestrahlungsdaten sind im Text unter den Figuren angegeben. Es läßt sich folgendes feststellen:

1. Im Temperaturbereich unterhalb 80 °K erscheinen Banden, die aus den Röntgenbestrahlungsexperimenten bekannt sind.

2. Es wird die starke Bande c vermisst.

3. Oberhalb 80 °K erscheinen neue Glowmaxima.

4. Die bekannten Glowmaxima oberhalb 80 °K sind noch vorhanden, wenn auch geschwächt.

5. Lichtsummen der Glowkurven

In Tabelle 1 sind für einige der mitgeteilten Glowkurven Werte der gemessenen Lichtsumme zusammengestellt. Darunter wird die über

Tabelle 1. Lichtsumme und Quantenausbeute bei KCl und NaCl

Fig.	Bestrahlungsfluß	Lichtsumme *		Q **	Substanz
		Glow	Phos.		
1	28 kV; 20 mA; 64 min	1370	23		NaCl
3	28 kV; 20 mA; 63 min	52	37		KCl
5	42 kV; 20 mA; 60 min	21	+		KCl
7	$13,5 \cdot 10^{-3}$ As	0,67	+	1,0	NaCl
8	$15,8 \cdot 10^{-3}$ As	0,21	—	0,26	KCl
11	$21,6 \cdot 10^{-3}$ As	4,27	1,38	5,2	NaCl, aufgerauht
12	$13,2 \cdot 10^{-3}$ As	1,01	0,17	1,8	KCl, aufgerauht
13	$13,0 \cdot 10^{-3}$ As	20,7	—	32	NaCl(+ O ₂)
14	$13,2 \cdot 10^{-3}$ As	0,48	+	0,8	KCl(+ O ₂)
15	$12,3 \cdot 10^{-3}$ As	1,71	3,42	8,4	NaCl(+ HCl)
16	$12,3 \cdot 10^{-3}$ As	2,90	—	4,8	KCl(+ HCl)
18	28kV; 20mA; 20min - 4 Std Uviark	1,30	—		KCl
19	28kV; 20mA; 50min + 50min GE-H6	5,87	—		KCl
		10^{-6} As		0,00	

* Ohne Geometriefaktor.

** Q = Zahl der emittierten Lichtquanten/Zahl der eingestrahnten Lichtquanten.

die Zeit integrierte Stromstärke am Multipliausgang verstanden. Sie ist aufgegliedert in die reine Thermolumineszenz (Glow) und in die Phosphoreszenz (Phos), die man in einigen Fällen vor Beginn des Temperaturanstieges beobachtet. Dieser letzte Betrag hängt etwas davon ab, wie lange man mit dem Aufwärmen wartet. Eine schwache Andeutung von Phosphoreszenz ist mit einem + vermerkt. Die Ermittlung geschieht durch graphische Integration der registrierten Strom-Zeit-Kurven. Diese Lichtsumme möchte man in Beziehung setzen zum vorhergegangenen Bestrahlungsfluß mit Röntgen- oder UV-Licht.

Beim UV-Licht ist der Bestrahlungsfluß mit demselben Multiplier gemessen worden. Um das Verhältnis der insgesamt vom Kristall emittierten Lichtquanten zu den eingestrahnten Lichtquanten angeben zu

können, muß man also nur wissen, welcher Anteil der emittierten Lichtquanten auf den Multiplier fällt. Der hier vorliegende Geometriefaktor beträgt etwa $\frac{1}{20}$. Da die Quantenausbeute des Multipliers mit Fluoreszenzschicht unterhalb 5000 Å ungefähr als konstant angesehen werden kann, lassen sich für die UV-bestrahlten Kristalle Lichtausbeuten bestimmen. Sie sind in der letzten Spalte in Promille aufgeführt. Diese Angaben sollen nur die Größenordnung zeigen. Bei der Röntgenbestrahlung sind in der Spalte für den Bestrahlungsfluß die Brenndaten der Röntgenröhre und die Bestrahlungsdauer vermerkt. Hier ist ein Vergleich der Lichtsummen miteinander nur unter Berücksichtigung dieser Bestrahlungsdaten möglich.

Für eine Abschätzung der Gesamtzahl auf den Multiplier einfallenden Lichtquanten kann man in unserem Fall setzen: 10^6 auffallende Lichtquanten $\simeq 2 \cdot 10^{-10}$ Amp am Multipliausgang. Dabei ist ein Stromverstärkungsfaktor von 26000 (700 V Anodenspannung) und eine Quantenausbeute $\frac{1}{10}$ an der Photokathode angenommen. Die Schwächung des Lichtes durch den Fluoreszenzschirm beträgt etwa 50 %.

Diskussion

Die verwirrende Vielzahl von Banden, die in den Glowkurven zutage treten, macht eine einfache Deutung unmöglich, solange wir diese Ergebnisse nicht mit optischen Absorptionsmessungen sowie paramagnetischen Resonanzmessungen vergleichen können. Leider ist dies noch bei NaCl der Fall. Die Thermolumineszenzergebnisse können da eher den Anstoß geben, nach parallel laufenden Änderungen der Absorption oder paramagnetischen Resonanz zu suchen. Bei KCl jedoch kennt man eine ganze Reihe gesicherter Zusammenhänge. Darauf ist bereits in der Einleitung hingewiesen worden.

Röntgt man einen KCl-Kristall bei He-Temperatur, so werden mit Sicherheit H -, V_K - und F -Zentren erzeugt. Wärmt man den Kristall auf, so ändert sich bei bestimmten Temperaturen die Konzentration dieser Zentren und auch V_1 - und F' -Zentren kommen mit ins Spiel. Gleichzeitig mit diesen Konzentrationsänderungen hat man Maxima in den elektrischen Glowkurven gefunden, die ein Freiwerden elektrischer Ladungen im Inneren des Kristalls anzeigen. In Tabelle 2 werden diese Temperaturen mit denen aus der Lumineszenzglowkurve eines geröntgten KCl-Kristalls verglichen. Die Buchstaben a bis h kennzeichnen wieder die wichtigsten Glowbanden. Wenn in der elektrischen Glowkurve nicht so viele Einzelheiten gefunden worden sind, so kann das zwei Ursachen haben. Zum einen ist die Lumineszenzmethode viel empfindlicher als die Methode der elektrischen Glowkurven. Zum anderen braucht nicht jede Lumineszenzbande mit dem Auftreten freier Ladungen verbunden

Tabelle 2. Glowbanden und thermische Reaktionen in geröntgtem KCl

Glowbanden		Konzentrationsänderung von					Vorgeschlagene Reaktionen
Lum.	elektr.	H	V_1	V_K	F'	F	
20 28 a 33 b		↑		↓	↑	↓	$H^- \rightarrow H + \ominus$ $\ominus + F \rightarrow F'$ $\ominus + V_K \rightarrow 0$
36 38 40 c	40			↓		↓	$\text{exc} + V_K \rightarrow \oplus$ $\oplus + F \rightarrow \alpha$ $\text{exc} + F \rightarrow \ominus + \alpha$ $\ominus + V_K \rightarrow 0$
55 d 64 e 72	56 68	↓	↑	↑	↑	↓	$H + H \rightarrow V_1$ $H + F \rightarrow \ominus + V_K$ $\ominus + F \rightarrow F'$ $H + \alpha \rightarrow V_K$
84 f 102 g 122 h	128		↓	↑	↑	↓	$V_1 \rightarrow H + H$ $H + F \rightarrow \ominus + V_K$ $\ominus + F \rightarrow F'$ $H + \alpha \rightarrow V_K$
135 160	+			↓	↓	↑	$F' \rightarrow F + \ominus$ $\ominus + V_K \rightarrow 0$
200 235 260 280	205			↓			$V_K \rightarrow \ominus$

α Leere Anionlücke, \ominus freies Elektron, \oplus freies Defektelektron, H^- negativ geladenes H -Zentrum (hypothetisch), exc = eingefrorenes Exciton (hypothetisch).

zu sein. Eine Übereinstimmung in den Temperaturen ist unverkennbar. In der Spalte daneben sind die Konzentrationsänderungen der verschiedenen Zentren durch Pfeile in qualitativer Weise dargestellt. Bei gestrichelten Pfeilen wird eine solche Änderung auf Grund der vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen für möglich gehalten, ist jedoch noch nicht experimentell gesichert. Dies gilt vor allem für das F' -Zentrum, dessen optischer Nachweis bei kleinen Konzentrationen durch die F -Bande erschwert wird.

Die erste Änderung wird bei etwa 25 °K beobachtet. KÄNZIG und WOODRUFF¹⁰ haben vorgeschlagen, daß ein negativ geladenes H -Zentrum, das ebenfalls bei der Röntgenbestrahlung entstehen soll, sein Überschußelektron abgibt. Damit erklärt sich das Wachsen der H -Bande. Zugleich müßte ein elektrisches Glowmaximum beobachtet werden. Bis jetzt ist noch nicht danach gesucht worden. Die freigesetzten Elektronen sollten mit F und V_K reagieren. Indes ist nur ein Abbau der F -Bande beobachtet worden. Eine Zuordnung zu einer der starken Lumineszenzglowbanden a oder b ist nicht gesichert.

Das bei 40 °K vollständige Verschwinden der V_K -Zentren, verbunden mit einem weiteren Abbau der F -Bande, muß auf das Instabilwerden eines bisher unbekannten Zentrums geschoben werden. Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse an der 40 °K-Glowbande (Bande c) liefern starke Hinweise dafür, daß es sich um metastabile Excitonen handelt, die bei tieferer Temperatur unbeweglich, d.h. eingefroren sind. Sie mögen bei 40 °K dadurch instabil werden, daß sie nun im Gitter umherdiffundieren und an F -Zentren und V_K -Zentren zerfallen. Sie können dabei ihre Vernichtungsenergie dem F -Zentrenelektron oder dem Defektelektron mitteilen, die somit Gelegenheit haben, mit weiteren V_K -Zentren bzw. F -Zentren zu reagieren. Dieser Deutungsversuch soll nachher noch eingehender diskutiert werden.

Bei 56 °K wird das H -Zentrum instabil. Man beobachtet die Lumineszenzbande d und eine elektrische Glowbande. Die Vorstellung ist, daß das H -Zentrum beweglich wird und mit F -Zentren oder α -Zentren reagieren kann. Gleichzeitig entstehen V_1 -Zentren und wahrscheinlich auch wieder V_K -Zentren. Für die Bildung des V_1 -Zentrums existieren zwei Vorschläge: KÄNZIG und WOODRUFF¹⁰ beschreiben es als Cl_2 -Molekül auf einem Halogengitterplatz. Man kann es sich entstanden denken durch Vereinigung des H -Zentrums mit einem V_K -Zentrum. CAPE⁸ beschreibt es durch ein Cl-Atom auf einem Alkaligitterplatz. Man kann es sich entstanden denken durch Vereinigung des H -Zentrums mit einer Kationlücke. Dieses Zentrum müßte allerdings paramagnetisch sein. Eine weitere Möglichkeit für die Bildung des V_1 -Zentrums soll hier vorgeschlagen werden. Zwei H -Zentren mit antiparallelem Spin ihres Defektelektrons vereinigen sich zu einem Molekül, $2H \rightarrow V_1$. Dieses ist diamagnetisch. Man versteht so, daß das V_1 -Zentrum erst bei höherer Temperatur instabil wird. Eine photochemische Dissoziation in H -Zentren bei tieferer Temperatur kann man sich leicht vorstellen. Die Parallele zum F -Zentrum und seinen höheren Aggregaten drängt sich geradezu auf.

Bei 128 °K verschwindet das V_1 -Zentrum. Ob die Ursache in einer thermischen Dissoziation oder an dem Einsetzen der Beweglichkeit liegt, ist offen. Fest steht, daß damit eine weitere Abnahme der F -Bande und ein elektrisches Glowmaximum verbunden ist. Diese Befunde lassen sich an Hand der Reaktionsgleichungen in der letzten Spalte verstehen. Die Zuordnung zur Lumineszenzbande h ist unsicher. Man würde vermuten, daß die Banden f und g ebenfalls mit einer Änderung des Absorptionsspektrums verbunden sind. Doch ist noch nicht systematisch danach gesucht worden.

Die 135 °K-Glowbande zeigt bei DUTTON und MAURER¹ eine Andeutung in der elektrischen Glowkurve. Die Ursache für den gleichzeitig stattfindenden Abbau des V_K -Zentrums ist noch unbekannt.

Möglicherweise sind es die inzwischen entstandenen F' -Zentren, die ein Elektron abgeben. Dieses rekombiniert mit dem noch unbeweglichen V_K -Zentrum. Doch sollte das F' -Zentrum in KCl nach den Pickschen Daten¹⁶ erst bei etwa 150 °K merklich zerfallen.

Bei noch höheren Temperaturen soll der Rest an V_K -Zentren beweglich werden (etwa 205 °K). Die Lumineszenzkurven zeigen im anschließenden Temperaturbereich noch mehr Struktur. Eines muß jedenfalls daraus geschlossen werden: Die bis jetzt aus optischen Messungen bekannten Reaktionsabläufe reichen noch nicht aus, um das Auftreten aller gefundenen Glowmaxima zu verstehen. Leider ist der Einfluß zugesetzter Fremdatome auf röntgenerzeugte Glowkurven noch nicht bei tiefen Temperaturen untersucht. Eine Verbesserung der Reinheit des verwendeten Kristallmaterials wird dann die brennende Frage beantworten können, welche der gefundenen Glowbanden durch Fremdatome oder eingefrorene Gitterstörung bedingt sind und welche von ihnen einzig und allein auf die Veränderungen der Struktur des Kristalls infolge der vorhergehenden Bestrahlung zurückzuführen sind.

Bei UV-bestrahltem KCl zeigen alle Ergebnisse, daß die 39 °K-Bande unabhängig von jeder Vorbehandlung des Kristalls stets mit etwa gleicher Ausbeute entsteht. Man versteht auch, warum nur die Bande c in Fig. 8 eine große Intensität besitzt. Sie zeigt in Fig. 4 als einzige starke Bande keine Sättigung. Da bei der UV-Bestrahlung nur eine dünne Oberflächenschicht von 10^3 bis 10^4 Å erfaßt wird, kommen die Banden a, b, f, g und h, die sehr schnell gesättigt sind, in Fig. 8 gar nicht zum Vorschein.

Demgegenüber ist die Bande bei 118 °K abhängig von der Vorbehandlung des Kristalls. Sie fehlt vollkommen in dem aus Harshaw-Einkristallstücken unter He-Atmosphäre frisch gezogenen Kristall (3d). Sie erscheint beträchtlich verstärkt durch Behandlung mit HCl oder O₂ (3b, 3c). Dies deutet darauf hin, daß die 118 °K-Bande nicht einem bestimmten Fremdatom angehört. Vielmehr dürfte sie von einer Beeinflussung des übrigen Kristalls durch den Einbau von Fremdatomen herühren. Und diese Beeinflussung muß ganz unspezifisch sein. Daneben treten aber auch Glowbanden auf, die für HCl- bzw. O₂-Dotierung ganz spezifisch sind. Das zeigt ein Vergleich etwa von Fig. 13 mit Fig. 15 oder von Fig. 14 mit Fig. 16.

Besonders beachtenswert sind die Ergebnisse an oberflächenbearbeiteten Kristallen (3a). Sie zeigen, daß man durch bloße Erhöhung der Gitterstörung einen völlig anderen Verlauf der Glowkurve erhält. Man findet eine Erhöhung der gesamten Lumineszenzausbeute mit neuen, ziemlich breiten Glowbanden. Diese haben nichts mit den Glowbanden von O₂-behandelten Kristallen gemein. Der Luftsauerstoff

¹⁶ PICK, H.: Ann. Physik **31**, 365 (1938).

scheint somit nicht mitzuspielen. Doch unbeeinflußt von der Oberflächenbearbeitung findet man auch hier in KCl die 40 °K-Bande in unverminderter Stärke.

Die Idee eines metastabilen Excitons finden wir bei SEITZ¹⁷ zum erstenmal ausgesprochen. Das Exciton benötigt eine thermische Anregungsenergie E_0 , um strahlungslos zerfallen zu können. Es ist jedoch denkbar, daß es bereits mit einer geringeren Aktivierungsenergie $E_D < E_0$ diffundieren und seine Energie an anderen Zentren abladen kann. Diese Eigenschaft gewisser Excitonen würde genügen, um in KCl die Vorgänge bei 40 °K verständlich zu machen: Die V_K -Zentren, die verschwinden, sind noch thermisch stabil. Es müssen also andere Zentren instabil werden. Die Wellenlängenabhängigkeit für die Erzeugung der Glowbande c gibt uns die Gewißheit, daß zur photochemischen Erzeugung dieser anderen Zentren Excitonen zumindest nötig sind. Nur in dem Spektralbereich, wo die Absorptionskonstante $K \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ist, läßt sich die Bande c erzeugen. Der lineare Anstieg der Intensität der Bande c mit der Bestrahlungszeit des Röntgenlichtes ist auch bei den UV-Bestrahlungen noch weitgehend vorhanden gewesen. Schätzungsweise wird somit die Intensität der Bande c in Fig. 4b auch noch nach 10 Std Röntgenbestrahlung ansteigen. Nehmen wir an, daß jedes metastabile Exciton beim Zerfall ein nachweisbares Lichtquant liefert, dann zeigt eine Abschätzung, daß etwa jedes 10³te durch UV-Licht erzeugte Exciton metastabil eingefroren wird. Die Konzentration an metastabilen Excitonen beträgt dann z.B. in Fig. 8 zwischen 10¹⁴ und 10¹⁵ cm⁻³. Sie kann noch höher sein, wenn nicht, wie angenommen, jedes metastabile Exciton ein Lichtquant liefert. Sollte sich die Vorstellung metastabiler, eingefrorener Excitonen als richtig erweisen, so erhalten wir die Möglichkeit, Excitonen in hoher Konzentration im Kristall anzureichern.

Einen weiteren Hinweis auf die Besonderheit der 40 °K-Bande im KCl geben die Messungen der kombinierten Röntgen- und UV-Bestrahlung. Während die mit dem H -Zentrum zusammenhängende 56 °K-Bande (d), sowie die Banden bei 64 °K (e), 72 °K und 84 °K (f) nach Röntgenbestrahlung bei 80 °K und anschließender Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht bei 15 °K in der Glowkurve erscheinen, ist die sonst viel stärkere 40 °K-Bande hier nicht vertreten. Das läßt erneut die Deutung zu, daß für das Auftreten der c-Bande die vorherige Erzeugung von Excitonen nötig ist. Diese können aber bei der UV-Bestrahlung mit der Uviarc-Lampe nicht entstehen.

Die in Tabelle 1 mitgeteilten Quantenausbeuten liegen in der Größenordnung 1⁰/₁₀₀. Dieser kleine Wert dürfte vor allem durch die geringe Quantenausbeute für die photochemische Erzeugung von Fehlstellen

¹⁷ SEITZ, F.: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, S. 25. New York: Wiley.

bedingt sein. Darüber hinaus können auch mit der Lumineszenz konkurrierende strahlungslose Prozesse beteiligt sein, wofür wir in Fig. 3a ein Beispiel kennengelernt haben.

Zur Ermittlung von Aktivierungsenergien E aus den Glowbanden liefern bisher alle Theorien¹⁸ die Beziehung

$$E = f \cdot k T_m. \quad (1)$$

T_m ist die Temperatur im Maximum der Glowbande. f stellt eine Art Formfaktor der Glowbande dar. Nach HALPERIN und BRANER läßt sich

f in gewissen Fällen aus der Form der Glowbande bestimmen. Häufig wird f auch zerlegt in

$$f = (T_m/\Delta T) \cdot f'. \quad (2)$$

Dabei gibt ΔT die Halbwertsbreite der Glowbande an. Dann besitzt f' im allgemeinen Werte zwischen 1,5 und 4, je nachdem welcher Reaktionsmechanismus zugrunde liegt. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie soll hier nur bei der 40° K-Bande des KCl vorgenommen werden.

Während normalerweise die Tieftemperaturflanke einer Glowbande beträchtlich breiter ist als die Hochtemperaturflanke, ist es hier gerade umgekehrt (Fig. 10). Dieser Befund läßt sehr wahrscheinlich auf einen bimolekularen Reaktionstyp schließen¹⁸. Es ergibt sich so eine Aktivierungsenergie von etwa 0,1 eV. Im Modell eines Einelektronenzentrums liegt ein solcher Reaktionstyp vor, wenn für ein Elektron im angeregten Zustand die Rekombination gegenüber dem Zurückfallen in den metastabilen Zustand selten ist. Eine sinngemäße Übertragung auf das Modell des diffundierenden Excitons läßt sich leicht durchführen. Man braucht nur die Aktivierungsenergie für Diffusion E_D mit dem Energieunterschied von metastabilem und angeregtem Niveau zu identifizieren. In Fig. 20 sind die gemessenen Halbwertsbreiten ΔT von Glowbanden des KCl und NaCl als Funktion von T_m dargestellt. Es sind keine Glowbanden berücksichtigt worden, deren Form eine zusammengesetzte Struktur erkennen läßt. Wir sehen, daß fast alle Meßpunkte zwischen den Geraden

$$\Delta T = (0,08 \pm 0,02) \cdot T_m \quad (3)$$

¹⁸ Siehe z.B. HALPERIN, A., and A.A. BRANER: Phys. Rev. **117**, 408 (1960).

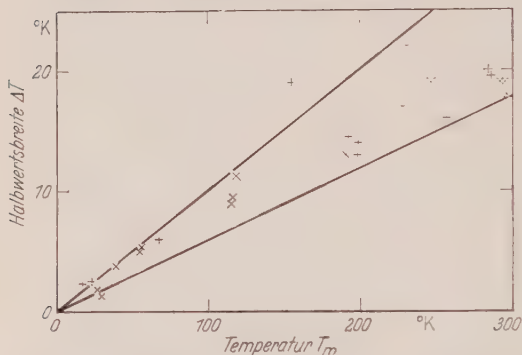


Fig. 20. Halbwertsbreite ΔT als Funktion der Temperatur T_m des Maximums von Glowbanden des NaCl (•) und KCl (×)

liegen. Dabei laufen die T_m -Werte von 17 bis 300 °K, ändern sich also um mehr als den Faktor 15.

Dieses Ergebnis ist nicht weiter überraschend. Es liefert uns nur die Bestätigung für eine Beziehung, die man aus all den Modellen für Lumineszenz herleiten kann, nämlich: Das Verhältnis $\Delta T/T_m$ ist proportional zu f' und hängt nur *logarithmisch* von den maßgebenden Größen, wie Übergangswahrscheinlichkeit, Aktivierungsenergie und Aufwärmrate ab. Die reaktionsbestimmende Übergangswahrscheinlichkeit müßte man schon um mehr als 6 Zehnerpotenzen verkleinern, wollte man auf die Weise $\Delta T/T_m$ verdoppeln.

Für die Anregung zu dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. R. MAURER, der mir auch sonst seine ganze Hilfe zukommen ließ, meinen herzlichen Dank sagen. Dr. D. DUTTON gab mir wertvolle Hinweise für den Betrieb des Vakuummonochromators und die Herren H. ROCKSTAD und N. KOKKOTAKIS halfen beim Ziehen der Einkristalle. Auch ihnen schulde ich vielen Dank.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor HILSCH, möchte ich auch an dieser Stelle für die stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung wärmstens danken.

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

Messung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und des mittleren logarithmischen Energieverlustes bei der Streuung langsamer Neutronen an Wasser und Eis

Von

CHRISTIAN REINSCH

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. März 1961)

Neutronen mit Energien von 0,039 und 0,078 eV wurden an dünnen Schichten von Wasser und Eis bei verschiedenen Temperaturen gestreut. Zur Erzeugung der monoenergetischen Neutronen diente ein einfaches Kristallspektrometer, das am Strahlrohr P3 des FRM aufgestellt wurde. Die Winkelverteilung der Streuneutronen wurde mit einem Li^6J -Szintillationszähler mit einer Nachweisempfindlichkeit von nahezu 100% bestimmt und hieraus der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ berechnet. Es ergab sich nur ein geringer Unterschied zwischen Wasser und Eis; er rührt hauptsächlich vom Beitrag der kohärenten Streuung im Eis her welcher im Wasser verschwindet. Ferner konnte aus Transmissionsversuchen mit Silberfiltern eine Aussage über den mittleren logarithmischen Energieverlust ξ pro Stoß gewonnen werden. Ein Vergleich mit der Theorie von NELKIN gibt gute Übereinstimmung bezüglich $\overline{\cos \theta}$, jedoch gewisse Abweichungen bezüglich ξ . Sie folgen wahrscheinlich aus der Annahme einer einzigen Frequenz für die Torsionsschwingungen der H_2O -Moleküle. Theoretische Kurven für $d\sigma/d\Omega$ selbst liegen zur Zeit noch nicht vor.

1. Einleitung

Die Streuung von Neutronen mit nahezu thermischer Energie wird durch die Bindung der Atomkerne stark beeinflusst. In diesem Energiebereich läßt sich die Wechselwirkung zwischen Neutron und Atomkernen durch das Fermische Pseudopotential beschreiben, so daß der Wirkungsquerschnitt berechnet werden kann, falls nur die Bewegung des Streusystemes genau bekannt ist¹. Wo diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, muß der Streuquerschnitt gemessen werden. Solche Messungen sind in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Erstens finden die so ermittelten Wirkungsquerschnitte vielfältige Anwendung in der Reaktortechnik, denn sie bestimmen die Diffusion und Moderation der Neutronen im Energiebereich, wo der Einfluß der interatomaren Bindung wichtig ist. Zweitens haben die Messungen des Streuquerschnittes langsamer Neutronen eine mehr fundamentale Bedeutung zur Untersuchung der Dynamik des Streusystemes, was im Falle der Flüssigkeiten von besonderem Interesse ist.

¹ ZEMACH, A.C., and R. J. GLAUBER: Phys. Rev. **101**, 118, 129 (1956).

Um aus solchen Versuchen die Bewegung der Streuzentren bestimmen zu können, muß die Streuung vollständig bekannt sein, d.h. es muß der zweifach differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega}$ für alle Energie- und Impulsübergänge gemessen werden² ($\omega = E - E_0$ ist der Energieübertrag, $\kappa = k - k_0$ ist der Impulsübertrag bei der Streuung; $\hbar = 1$). Im speziellen Fall eines isotropen Mediums hängt $\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega}$ nicht mehr von der Richtung des Impulsübertrages ab. Zu den zwei Variablen ω und κ tritt noch die Temperatur der Streuprobe als Parameter. Messungen in Abhängigkeit von drei Veränderlichen bzw. fünf im nichtisotropen Medium sind sehr langwierig und aus Intensitätsgründen außerordentlich schwierig. Unsere Messungen beschränkten sich daher auf den einfach differentiellen Streuquerschnitt, d.h. es wurde $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ für Wasser und Eis in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ und für verschiedene Einfallsennergien E_0 und Temperaturen T gemessen. An Hand von Transmissionsversuchen konnte außerdem eine Aussage über den mittleren logarithmischen Energieverlust ξ pro Stoß gewonnen werden, der definiert ist durch

$$\xi = \iint \ln \frac{E_0}{E} \cdot \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE d\Omega / \iint \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE d\Omega. \quad (1)$$

Hieraus läßt sich nicht mehr eindeutig auf die Form der Bewegung zurückschließen, vielmehr muß man dafür einen Ansatz machen und seine Richtigkeit durch Vergleich des daraus berechneten ξ und $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ mit den Meßdaten überprüfen.

Für Einfallsennergien $E_0 \gtrsim T$ (Temperatur T in Energie-Einheiten gemessen) verwendet man für die Dynamik des Wassermoleküls folgendes Modell³: die drei Translationsfreiheitsgrade werden als völlig frei angesetzt, während für die drei Rotationsfreiheitsgrade eine so starke Behinderung angenommen wird, daß die Moleküle nur noch kleine Torsionsschwingungen um ihre Hauptträgheitsachsen ausführen können. Der Abstand dieser Schwingungsniveaus ergibt sich aus Raman- und Neutronen-spektroskopischen Untersuchungen zu ungefähr 0,06 eV. Die inneren Schwingungen sollen durch die intermolekularen Kräfte nicht beeinflusst sein.

Für Eis ist die Annahme einer unbehinderten Translation nur zulässig, wenn der Debye-Waller-Exponent

$$2W = 12 E T / M \Theta^2 > 1 \quad (2)$$

ist, wobei $M = 18$ die relative Molekülmasse und Θ die Debye-Temperatur von Eis bedeutet. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muß man für

² VAN HOVE, L.: Phys. Rev. **95**, 249 (1954).

³ NELKIN, M. S.: Phys. Rev. **119**, 741 (1960).

die Translationsbewegung von einem Kristallmodell ausgehen. Die übrigen Freiheitsgrade behandelt man wie bei Wasser. (Siehe hierzu den zusammenfassenden Bericht ⁴.)

Messungen des einfach differentiellen Streuquerschnittes liegen bereits vor⁵⁻⁷. Im Gegensatz zu diesen Versuchen, die mit Borzählrohren ausgeführt wurden und sich nur über einen Teil des gesamten Winkelbereiches erstreckten, haben wir einen energieunabhängigen Zähler verwendet (Abschnitt 2) und im Winkelbereich von 10° bis 170° gemessen. Das ermöglicht eine zuverlässige Normierung und mit Hilfe des bekannten integralen Streuquerschnittes σ_s absolute Aussagen über $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

2. Versuchsanordnung

Die Meßapparatur besteht aus drei Teilen (Fig. 1): Einem einfachen Kristallspektrometer zur Erzeugung monoenergetischer Neutronen, der

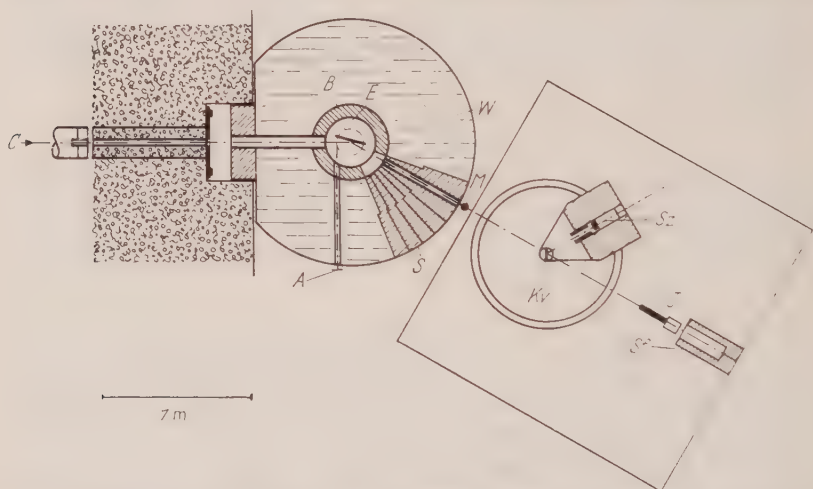


Fig. 1. Versuchsanordnung. C Reaktorkern, B 9cm Bleiabschirmung, E Blei-Einkristall, W Wassertank, A Achse zur Kristall-Einstellung, S austauschbare Abschirmsegmente aus Paraffin, M Monitor (BF₃-Zählrohr zur Impulsvorwahl), Kv Küvette im Inneren des Kryostaten, S* Szintillationszähler mit Paraffinabschirmung, J B¹⁰F₃-Zählrohr, Sf Strahlenfänger

in einem Kryostaten befindlichen Streuprobe und dem darum schwenkbaren Szintillationszähler zum Nachweis der gestreuten Neutronen.

⁴ SPRINGER, T.: Wird demnächst veröffentlicht in Nukleonik 3 (1961).

⁵ BROCKHOUSE, N.B.: Nuovo Cim. 9, Suppl. 1, 45 (1958).

⁶ WHITEMORE, W.L., and A.W. McREYNOLDS: Sympos. on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Vienna, October 1960, Rpt. IS/34.

⁷ MIKKE, K.: Sympos. on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Vienna, October 1960, Rpt. IS/37.

Spektrometer. Als primäre Neutronenquelle dient das Strahlrohr P3 des FRM. Außerhalb des Strahlrohres fallen die Neutronen unter dem Glanzwinkel γ auf einen Blei-Einkristall als Monochromator mit den Abmessungen $23 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Der thermische Fluß beträgt dort $1,4 \cdot 10^7$ Neutronen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$. Die Messung wurde mit Goldfolien ausgeführt und diente gleichzeitig zur Kontrolle der Kristalljustierung. Durch Bragg-Reflexion werden Neutronen eines bestimmten Wellenlängenintervalles ausgesondert. Die dabei benützten 111-Ebenen sind parallel zur Kristalloberfläche; man arbeitet also in Reflexion, was gegenüber der Transmission den Vorteil höherer Ausbeute hat. Für die Intensität der in „ n -ter Ordnung“ gestreuten Neutronen mit der Energie E_n gilt nach ⁸ theoretisch:

$$I_n = 2 \cdot E_n \cdot \Phi'(E_n) \cdot M \cdot R_n(E_n) \cdot \cotg \gamma. \quad (3)$$

M ist der mittlere Mosaikspread des Einkristalles längs der Achse des einfallenden Strahles, der sich aus der Messung mit einem schmalen Neutronenstrahl nach der Methode des Doppelkristallspektrometers zu etwa $24'$ ergab. Als Analysator diente dabei ein Calcit-Einkristall mit einem Mosaikspread von weniger als einer Minute (eine Beschreibung der Methode findet sich etwa in ⁹). R_n ist der Reflexionskoeffizient, der von der Energie E_n , der verwendeten Netzebene, der Temperatur T und den Materialkonstanten des Kristalles abhängt. Er läßt sich berechnen für den „ideal imperfekten“ Kristall mit einer Gauß-Verteilung der Netzebenenorientierungen; dabei muß neben der Absorption vor allem die inelastische Streuung thermischer Neutronen berücksichtigt werden.

Tabelle 1. *Intensität, Beitrag der zweiten Ordnung und Auflösungsvermögen des verwendeten Kristallspektrometers für verschiedene Energien*

Glanz- winkel γ	Energie $E_1(\text{eV})$	Reflexions- koeffizient $R_1(E_1)$	Intensität am Ausgang des Spektrometers (Strahlachse) $I_1 (10^8 \text{ N/cm}^2 \cdot \text{sec})$		Beitrag der 2. Ordnung I_2/I_1		Auflösung $\delta E_1/E_1$
			theoretisch	gemessen	theoretisch	gemessen	
10°	0,082	0,4	1,2	1,1 (bei 0,076 eV)	0	0	$\pm 10\%$
$12,5^\circ$	0,053	0,5	1,7	—	0	—	$\pm 8\%$
15°	0,038	0,6	1,6	1,2	0,04	0,10	$\pm 7\%$
$17,5^\circ$	0,028	0,8	1,3	—	0,13	—	$\pm 6\%$
20°	0,021	0,9	1,1	—	0,31	—	$\pm 5\%$

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind unter dieser Voraussetzung berechnet worden. Die Neutronenflußdichte $\Phi' = \frac{d\Phi}{dE}$ des einfallenden

⁸ BACON, G. H.: Neutron Diffraction. London: Oxford University Press 1955.

⁹ LAUE, MAX V.: Röntgenstrahl-Interferenzen, 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1948.

Strahles fällt als Maxwell-Verteilung mit wachsender Energie exponentiell ab, was den zur Verfügung stehenden Energiebereich nach oben begrenzt.

Die untere Grenze ist durch die zweite Ordnung gegeben, die nach (3) mit abnehmender Energie immer stärker im reflektierten Strahl enthalten ist. Es gibt Gittertypen, bei denen sich die Reflexe zweiter Ordnung durch Interferenzen auslöschen ($R_2 = 0$); ein Beispiel dafür ist das Diamantgitter, zu dem auch Germanium und Silizium gehören. Mit ihnen läßt sich der Energiebereich nach unten hin erweitern bis die dritte Ordnung ins Gewicht fällt. Allerdings besitzen Gitter vom Diamanttyp meist einen sehr kleinen Mosaikpread und liefern deshalb zu geringe Streuintensitäten.

Den nach (3) berechneten theoretischen Intensitäten sind in Tabelle 1 die experimentell mit Goldfolien ermittelten Werte gegenübergestellt. Das Verhältnis I_2/I_1 kann aus der Messung der Goldtransmission bestimmt werden, wobei sich zur Steigerung der Genauigkeit die Methode der kleinsten Quadrate verwenden läßt.

Die letzte Spalte gibt die mittlere Auflösung an, die nach der Formel

$$\delta E_1/E_1 = \pm \sqrt{K^2 + M_g^2} \cdot \cotg \gamma$$

berechnet wurde. Dabei ist K die Kollimation des auffallenden Neutronenstrahles und M_g der Mosaikspread des gesamten Kristalles, der größer als M ist, wenn die Verteilung der Netzebenen in den einzelnen Zonen des Einkristalles verschieden ist. Bei dem von uns verwendeten Kristall war $M_g \approx 2M$.

Außer thermischen Neutronen treffen auf den Bleikristall auch noch schnelle Neutronen und eine starke γ -Strahlung. Ein Teil davon wird am Kristall gestreut, ein anderer geht unbeeinflusst hindurch. Beide Anteile müssen von einer ausreichenden Abschirmung aufgefangen werden. Sie besteht in seitlicher Richtung aus 9 cm Blei und 56 cm Wasser oder Paraffin, in Vorwärtsrichtung ist sie stärker.

Streuprobe. Probensubstanz waren Wasser und Eis. Als Gefäß dient eine flache Aluminiumküvette der Abmessung 5,7 cm \times 6,5 cm und der Wandstärke 0,5 mm. Sie befindet sich in einem Kryostaten, der bei den Messungen an Eis evakuiert und mit flüssigem Stickstoff gekühlt war. Um die Temperatur der Streuprobe direkt im Strahl zu messen, wurde ein Thermoelement in die Aluminiumküvette eingeführt. Weil es die Korrektur bezüglich der Mehrfach-Streuung bedeutend erleichtert, ist der Kryostat durch eine 1:2 Untersetzung mit dem schwenkbaren Zähler für die gestreuten Neutronen verbunden, so daß die Küvette stets in der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und gestreutem Strahl geführt wird. In der 90°-Stellung des Zählers wird die Probe von der einen in die andere Winkelhalbierende gebracht. Dabei wurde sorgfältig untersucht, ob die Küvette in jeder Stellung ganz vom

Neutronenstrahl getroffen wird, und eine diesbezügliche Korrektur angebracht, die jedoch durchweg innerhalb der Fehlergrenzen blieb.

Szintillationszähler. Da die Energieverteilung der Neutronen nach der Streuung vom Streuwinkel ϑ abhängt und ziemlich breit ist, muß zu ihrem Nachweis ein Zähler verwendet werden, dessen Ansprechwahrscheinlichkeit in einem gewissen Bereich unabhängig von der Energie der einfallenden Neutronen ist. Die üblichen Borzähler sind ungeeignet. Dagegen hat sich ein hochangereicherter Li^6J -Szintillationskristall als sehr brauchbar erwiesen. Der von uns verwendete Kristall hat einen Durchmesser von $1,5'' \pm 38 \text{ mm}$ und eine Dicke von 4 mm; das Li^6 ist zu mindestens 96% angereichert und mit Europium aktiviert. Zum Nachweis dient die Reaktion



mit einem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{(n\alpha)} = 945 \text{ barn}$ bei 0,025 eV. Unter Vernachlässigung der Randeffekte und der Jodabsorption ergibt sich daraus eine Ansprechwahrscheinlichkeit, die bis zu 0,15 eV größer als 93% ist. Die Verwendung eines Beugungsspektrometers zur Mono-

chromatisierung der einfallenden Neutronen erweist sich hinsichtlich des Streugamma-Untergrundes als sehr vorteilhaft, da hierbei die Streuprobe nicht im direkten, sondern im gebeugten Strahl außerhalb der Strahlrohrachse sitzt. Der verbleibende Raumgamma-Untergrund kann leicht von den Neutronen abdiskriminiert werden, denn die Wärmetönung der Reaktion (4) beträgt 4,8 MeV. Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 zeigt die Impulshöhenverteilung mit einer Polyäthylenfolie als Streuprobe, die gestrichelte Kurve zeigt das gleiche jedoch ohne die Folie; die Differenz beider Kurven stammt von den an der Folie gestreuten Neutronen. Der steile Anstieg bei kleinen Impulshöhen geht auf den γ -Untergrund zurück: er vervielfacht sich, wenn man durch ein Radiumpräparat die örtliche γ -Dosis entsprechend erhöht.

Der Fig. 2 entnimmt man auch, daß bei richtiger Diskriminierung der Untergrund vorwiegend von Neutronen herrührt. Aus diesem Grunde besteht die Abschirmung des Zählers aus Holz und Paraffin.

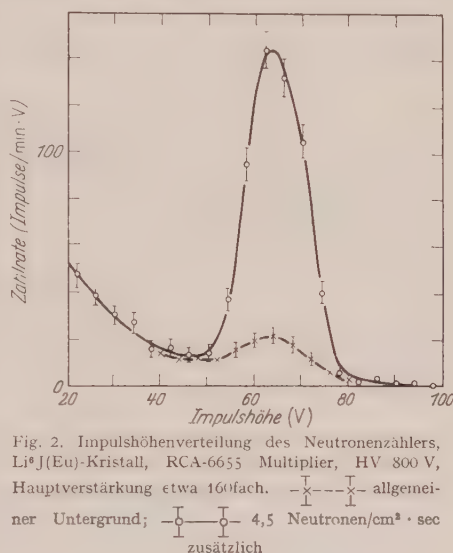


Fig. 2. Impulshöhenverteilung des Neutronenzählers, $\text{Li}^6\text{J(Eu)}$ -Kristall, RCA-6655 Multiplier, HV 800 V, Hauptverstärkung etwa 160fach. —x—x— allgemeiner Untergrund; —•—•— 4,5 Neutronen/cm² · sec zusätzlich

Um auch den von vorn kommenden Untergrund möglichst klein zu halten, wurde vor den Zähler ein einfacher Kollimator gesetzt.

Der Abstand zwischen Streuprobe und Szintillationskristall beträgt 35 cm. Da beide nicht punktförmig sind, ist der Streuwinkel ϑ nicht eindeutig festgelegt. Wie man leicht zeigen kann, ist der dadurch hervorgerufene Meßfehler in erster Ordnung aus Symmetriegründen null und in zweiter Ordnung im allgemeinen hinreichend klein. Nicht aufgelöst werden jedoch die schwachen Spitzen im Verlauf des differentiellen Streuquerschnittes, die die kohärente elastische Streuung beim Eis bewirkt. Um die Messungen unabhängig von Schwankungen der Reaktorleistung zu machen fand ein Monitor mit Impulsvorwahl Verwendung.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Aus der Winkelverteilung der gestreuten Neutronen ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt erst nach Korrektur bezüglich der Mehrfach-Streuung, die stets neben der Einfach-Streuung auftritt. Man erhält nach ¹⁰

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{\sigma_s}{4\pi} \cdot \frac{z - \zeta}{1 - \zeta},$$

wobei z die „normierte“ Zählrate ist, die sich aus der Nettozählrate Z gemäß

$$z = \frac{Z \cdot \cos \nu \cdot e^{\Sigma_t D / \cos \nu} \cdot 4\pi}{\int Z \cdot \cos \nu \cdot e^{\Sigma_t D / \cos \nu} \cdot d\Omega}$$

ergibt. D ist die Schichtdicke der Probe, und ν der Winkel, den ihre Normale mit der Strahlachse einschließt. Die Integration wurde nach SIMPSON ausgeführt. Für den Korrekturfaktor ζ gilt folgende Reihenentwicklung

$$\zeta = \Sigma_s D \cdot \left(\frac{3}{4} \frac{2C}{2} - \frac{1}{2} \cdot \ln(\Sigma_t D) + \frac{\Sigma_t D}{6} + \dots \right)$$

(Eulersche Konstante $C = 0,5772 \dots$). Bei den von uns verwendeten Schichtdicken von etwa 0,5 mm betrug ζ ungefähr 0,2.

Aus Transmissionsmessungen mit einem Silberfilter ($1/v$ -Absorber) vor dem Szintillationszähler erhält man die Größe

$$\int e^{-\varrho \sqrt{E_0/E}} \cdot \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE \bigg/ \frac{d\sigma}{d\Omega} = Z_{Ag}/Z.$$

Z_{Ag} ist die Nettozählrate mit vorgeschaltetem Silberfilter der Transmission $e^{-\varrho}$. Setzt man in (1) näherungsweise

$$\ln \frac{E_0}{E} \approx \frac{2}{\varrho} \cdot (1 - e^{\varrho} \cdot e^{-\varrho \sqrt{E_0/E}}), \quad (5)$$

¹⁰ VINEYARD, G. H.: Phys. Rev. **96**, 93 (1954).

was für $\varrho = 1$ bis in zweiter Ordnung von $(E - E_0)/E_0$ korrekt ist, so ergibt sich nach Integration über Ω

$$\xi \approx (1 - \zeta) \cdot \frac{2}{\varrho} \cdot \left\{ 1 - e^{\varrho} \cdot \frac{\int Z_{\text{Ag}} \cdot \cos \nu \cdot e^{\sum_i D / \cos \cdot} \cdot d\Omega}{\int Z \cdot \cos \nu \cdot e^{\sum_i D / \cos \cdot} \cdot d\Omega} \right\}. \quad (6)$$

Der Faktor $(1 - \zeta)$ korrigiert bezüglich der Vielfach-Streuung.

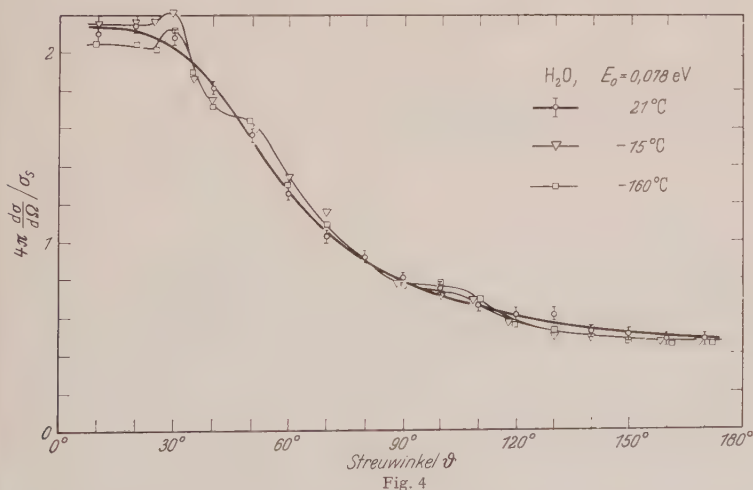
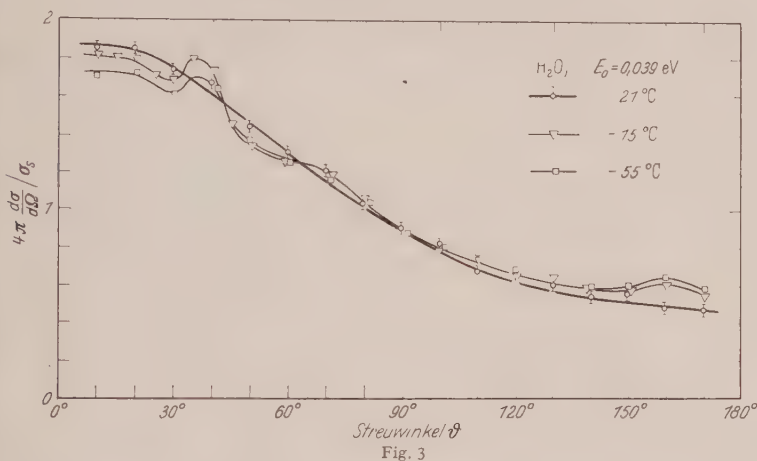


Fig. 3 und 4. Differentieller Streuquerschnitt von H_2O für verschiedene Einfallsennergien E_0 und Proben-temperaturen T in Einheiten von $\sigma_0/4\pi$ (Streuunginkelverteilung). Der für die Wasserkurven in die Figur eingetragene statistische Meßfehler gilt auch für die übrigen Kurven

Mit solchen Transmissionsversuchen gewinnt man keine sehr genaue Aussage über das logarithmische Energiedekrement. Das hat drei

Ursachen: Erstens gilt (5) nur näherungsweise, zweitens ist die Korrektur bezüglich der Mehrfach-Streuung nicht exakt, und drittens tritt zu diesen zwei systematischen Fehlern noch der statistische Meßfehler. Er wirkt sich besonders stark aus, weil sich ξ nach (6) als doppelte Differenz ergibt: Zum einen heben sich dort die beiden Glieder in der geschweiften Klammer gegenseitig fast weg, zum anderen sind Z und Z_{Ag} selbst die Differenz aus Bruttozählrate und Untergrund, wobei letzterer bei Z_{Ag} und kleinen Winkeln stark überwiegt.

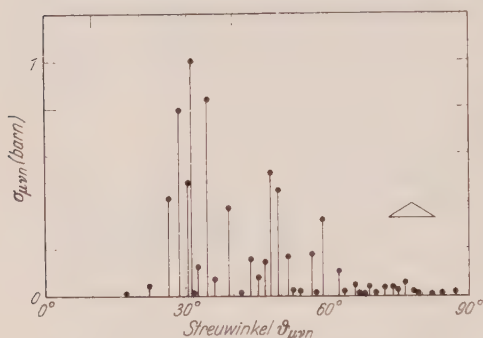


Fig. 5. Elastisch kohärente Streuung am Eisgitter für die Einfallsennergie $E_0 = 0,078$ eV und die Probentemperatur $T = -15^\circ\text{C}$. Es gilt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{el, coh}} = \sum_{\mu\nu n} \sigma_{\mu\nu n} \cdot \delta(\theta - \theta_{\mu\nu n}).$$

Mit Hilfe einer IBM-704 wurden die Streuwinkel $\theta_{\mu\nu n}$, Formfaktoren und Beiträge $\sigma_{\mu\nu n}$ aller Netzebenen mit einem Abstand $d \geq 0,725$ Å für H_2O und D_2O berechnet und tabelliert. In die Figur ist ferner das Winkelauflösungsvermögen der Versuchsanordnung eingetragen

Fig. 3 und 4 zeigen die differentiellen Streuquerschnitte für die Einfallsennergien 0,039 und 0,078 eV und verschiedene Probentemperaturen in Einheiten von $\sigma_s/4\pi$ (die Kurven sind die auf 4π normierten Winkelverteilungen). Auffällig ist der geringe Unterschied zwischen Wasser und Eis. Die Behinderung der Translation, die sich beim Schmelzen erheblich verringert, kann daher bei diesen Einfallsennergien den einfach differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ nicht stark beeinflussen, obwohl das Kriterium (2) noch nicht erfüllt ist. Schon frühere

Messungen¹¹ zeigten, daß sich für Einfallsennergien oberhalb 0,01 eV der integrale Streuquerschnitt σ_s beim Schmelzen nicht ändert.

Die Maxima in den Kurven für Eis sind mit großer Wahrscheinlichkeit durch die kohärente Streuung auf Grund der Interferenzen zwischen verschiedenen Molekülen zu erklären. Das Verschwinden dieser Maxima beim Schmelzen, sowie ihre Verschiebung mit abnehmender Energie in einer Weise wie es die Bragg-Bedingung fordert, bestätigt diese Auffassung. Infolge der geringen Auflösung der Meßanordnung bezüglich des Streuwinkels (etwa 5°) handelt es sich dabei nicht um den Reflex einer einzelnen Netzebenenschar, sondern um eine Häufung von Reflexen. Um diese Erklärung zu prüfen, wurde die elastisch kohärente Streuung am Eisgitter nach¹² für einen charakteristischen Fall berechnet

¹¹ HEINLOTH, K., and T. SPRINGER: Sympos. on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Vienna, October 1960, Rpt. IS/6.

¹² WEINSTOCK, R.: Phys. Rev. **65**, 1 (1944).

unter der Annahme, daß sich auf jedem möglichen Gitterplatz ein halbes Proton befindet (half hydrogen model¹³), und alle Streuzentren den

Tabelle 2. Gemessene Mittelwerte von $\cos \vartheta$ für verschiedene Einfallsenergien und Proben Temperaturen in Wasser und Eis. Der statistische Meßfehler beträgt höchstens $\pm 0,01$

Einfallsenergie	Temperatur			
	160 °C	-55 °C	-15 °C	+21 °C
0,039 eV		0,20	0,21	0,22
0,078 eV	0,28	—	0,28	0,27

gleichen Debye-Waller-Faktor besitzen; Fig. 5 zeigt das Ergebnis. Der Beitrag der Interferenzen innerhalb der Moleküle, der auch bei Wasser

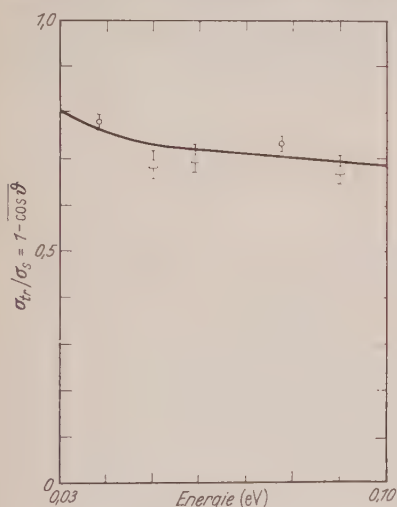


Fig. 6. Quotient aus Transport- und Streuquerschnitt. \circ Eigene Werte, die eingezeichneten Meßfehler beziehen sich nur auf den statistischen Fehler. Δ WHITTEMORE⁹. — Theorie^{8, 3}

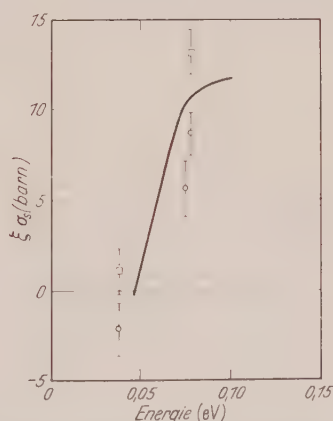


Fig. 7. Bremsvermögen $\xi \sigma_s$ von Wasser und Eis. Die eingezeichneten Meßfehler beziehen sich nur auf den statistischen Fehler. \circ Wasser bei 21 °C; \square Eis bei -15 °C; — theoretischer Verlauf für Wasser nach¹⁴

vorhanden ist, liefert dort nur sehr flache Maxima, die in den Flanken von $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ untertauchen. Für die numerisch berechneten Mittelwerte von $\cos \vartheta$ gilt Tabelle 2, während Fig. 6 einen Vergleich mit der Theorie von NELKIN erlaubt.

¹³ PETERSON, S.W., and H.A. LEVY: Acta crystallogr. **10**, 70 (1957).

¹⁴ McREYNOLDS, A.W., M.S. NELKIN, M.N. ROSENBLUTH and W.L. WHITTEMORE: Proceedings Intern. Geneva Confer. **16**, 297 (1958).

In Fig. 7 sind die Ergebnisse der Transmissionsversuche mit Silberfolien eingetragen. Der steile Anstieg der theoretischen Kurve (ausgezogen) rührt daher, daß die Einfallenergie bei 0,06 eV gerade die Anregungsschwelle der Torsionsschwingungen überschreitet. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment folgt wahrscheinlich aus der Annahme einer einzigen Frequenz für die Torsionsschwingungen. Für Eis liegen beide Meßpunkte mit ihren Energien unterhalb der Anregungsschwelle der Torsionsschwingung (0,076 eV); es fällt auf, daß die Messungen jedoch ein stärkeres Bremsvermögen ergeben.

Herrn Professor Dr. H. MAIER-LEIBNITZ danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und sein reges Interesse an ihrem Fortgang. Herr Dr. T. SPRINGER hat die Konstruktion der Kristallhalterung und des Kryostaten übernommen und mich bei der Lösung aller anderen Probleme mit Rat und Tat unterstützt; ihm für seine wirkungsvolle und ständige Betreuung zu danken ist mein aufrichtiges Bedürfnis. Herrn Dr. H. DACHS gilt mein Dank für die Überlassung zweier Blei-Einkristalle und seine Hilfe bei meiner Benützung des Doppelkristall-Spektrometers am P1 des FRM. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanke ich die Möglichkeit zur Benützung der Düsseldorfer IBM-704.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Zur Behandlung des Mehrkörperproblems der Festkörperphysik*

Von

GÜNTER SAUERMANN

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 8. April 1961)

Theoretisch läßt sich der Festkörper als ein gekoppeltes System von Elektronen und Atomkernen auffassen. Um daraus geeignete Gleichungen für Elektronen und Kerne allein zu erhalten, geht man gewöhnlich von der Existenz einer periodischen Kristallstruktur aus. Demgegenüber wird hier gezeigt, daß man allein unter der Voraussetzung, daß die kinetische Energie der Kerne klein gegen die Gesamtenergie ist, eine Elektronengleichung ableiten kann, in der eine Rückwirkung der Kerne zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig folgt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne um Gleichgewichtslagen konzentriert ist, für die bei monoatomaren Gittern eine periodische Anordnung günstig ist.

1. Einleitung

Bei der quantenmechanischen Behandlung des Festkörpers hat man es mit einem sehr komplizierten Mehrkörperproblem zu tun. Zu seiner Vereinfachung ist man gezwungen, experimentelle Ergebnisse zu benutzen. Vornehmlich benützt man dabei die Tatsache, daß die Dichte der Kerne im Kristall periodisch um Gleichgewichtslagen konzentriert ist. Auf diese Weise kommt man zum üblichen Modell des Festkörpers, bei dem sich die Elektronen in einem periodischen Potential bewegen und die Kerne unabhängig davon, einem effektiven Potential entsprechend, um Gleichgewichtslagen schwingen (adiabatische Näherung).

Die Benützung von experimentellen Ergebnissen verlangt im allgemeinen eine vorausgehende Interpretation der Messungen, wobei Modellvorstellungen eine wesentliche Rolle spielen. Bei quantenmechanischen Problemen hat dies die Gefahr, daß die zugrunde gelegten Vorstellungen allzusehr der Makrophysik entnommen sind und daher von vorneherein zu quantenmechanischen Gesetzen, die anschaulich nicht faßbar sind, in Widerspruch stehen können. Wie gezeigt wird, entstehen aus diesem Grunde Schwierigkeiten bei den Voraussetzungen der adiabatischen Näherung. Es wird deshalb versucht, eine Näherung abzuleiten, die nur quantenmechanisch konsistente Forderungen enthält.

* Diss. T H München 1961, 1. Teil (gekürzt).

2. Die Problematik der adiabatischen Näherung

Zur theoretischen Begründung einer getrennten Behandlung von Elektronen und Kernen im Festkörper wird gewöhnlich die statische oder adiabatische Näherung¹ benutzt. Alle ihre Formen beruhen letzten Endes auf der Born-Oppenheimer-Näherung^{2,3}, so daß für die Güte der Separation in Elektronen und Kerne deren Voraussetzungen maßgebend sind. In einer früheren Arbeit⁴ wurde bereits gezeigt, daß die Born-Oppenheimer-Näherung nicht auf das Massenverhältnis von Elektronen und Kernen allein aufgebaut werden kann, sondern daß sie zusätzliche Forderungen enthält, die nur hinsichtlich des Massenverhältnisses formuliert sind. Diese Forderungen sind so beschaffen, daß sich das Näherungsverfahren auch ohne Einbeziehung des Massenverhältnisses durchführen läßt. Es ist dann einer gewöhnlichen entarteten Störungsrechnung äquivalent, und die zugrunde liegenden Forderungen lauten:

a) Die Kerne sind nur in kleinen Bereichen um Gleichgewichtslagen mit wesentlich von Null verschiedener Wahrscheinlichkeit zu finden.

b) Eine Potenzentwicklung des Potentials nach den Auslenkungen der Kerne aus den Gleichgewichtslagen gibt Operatoren verschiedener Größenordnung.

c) Der Operator der kinetischen Kernenergie läßt sich in dieses Schema einordnen und ist speziell von 2. Ordnung.

Die erste Voraussetzung, daß die Kerne nur in einem kleinen Bereich mit großer Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind, kann als experimentell gesichert angesehen werden.

Die zweite Voraussetzung, daß das Potential nach Auslenkungen der Kerne sinnvoll entwickelt werden kann, scheint eine direkte Folge der ersten Voraussetzung zu sein. Sie enthält aber mehr. Denn bei einem System gleicher Kerne kann man wegen deren Ununterscheidbarkeit einer bestimmten Gleichgewichtslage nicht genau einen Kern zuordnen. Die Voraussetzung der Entwickelbarkeit nach Potenzen der Auslenkungen widerspricht also zunächst der Identität der Kerne. Die einzige Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu beheben, ist die Annahme, daß sich die gesamte Eigenfunktion als Linearkombination von Teillösungen darstellen läßt, in denen jeweils ein bestimmter Kern an einem bestimmten Ort lokalisiert ist. Eine solche Annahme geht weit über das Experiment hinaus, das nur Aussagen über die gesamte Eigenfunktion liefern kann; sie wäre jedoch vertretbar, wenn sich sonst keine weiteren Schwierigkeiten ergäben.

¹ BORN, M.: Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. **1951**, 1.

² BORN, M., u. R. OPPENHEIMER: Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

³ BORN, M., and K. HUANG: Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford 1954.

⁴ HAUG, A., u. G. SAUERMANN: Z. Physik **153**, 269 (1958).

Die dritte Voraussetzung ist, wie bereits gezeigt wurde⁴ nicht unabhängig von der ersten. Aus der Forderung der Lokalisierung der Kerne wurde die Größenordnung ihrer kinetischen Energie abgeschätzt, wobei der Voraussetzung b) entsprechend die Ununterscheidbarkeit der Kerne nicht berücksichtigt wurde. Dabei ergab sich, daß die kinetische Kernenergie entgegen der ursprünglichen Annahme von 1. Ordnung ist. Allein deswegen ist also die Voraussetzung c) nicht erfüllt. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, daß außerdem grundsätzliche Bedenken gegen jedes Einordnen der kinetischen Kernenergie in ein Potenzschema bestehen, wenn dieses als Grundlage einer Störungsrechnung betrachtet wird: Geht man vom exakten Hamilton-Operator zum Hamilton-Operator 0. Ordnung über, indem man bei einer Potenzentwicklung um Gleichgewichtslagen alle Potenzen gegen die nullten vernachlässigt, so erhält man wie bei der statischen Näherung für die Elektronenbewegung einen Operator, der dem Grenzfall entspricht, daß der lineare Aufenthaltsbereich der Kerne ΔX und ihre kinetische Energie T_K gegen Null gehen. Klassisch ist dieser Grenzfall sinnvoll; wenn ein Teilchen an einem bestimmten Ort lokalisiert ist, ist seine Geschwindigkeit und damit seine kinetische Energie gleich Null. Quantenmechanisch aber trifft dies nicht zu. Aus der Unschärferelation

$$\Delta X_\nu \Delta P_\nu \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{\nu\mu} \quad (1)$$

ergibt sich bei $\Delta X_\nu \rightarrow 0$ für die Impulsstreuung

$$\Delta P_\nu = \sqrt{(P_\nu - \bar{P}_\nu)^2} \rightarrow \infty. \quad (2)$$

In einem stationären Zustand ist bei Gültigkeit des Ehrenfestschen Theorems der Erwartungswert einer Impulskomponente Null:

$$\bar{P}_\nu = M_\nu \frac{d}{dt} \bar{X}_\nu = 0.$$

Daher folgt aus (2) für den Erwartungswert der kinetischen Energie:

$$\bar{T}_K = \sum_\nu \frac{\bar{P}_\nu^2}{2M_\nu} \geq \sum_\nu \frac{\hbar^2}{8M_\nu (\Delta X_\nu)^2} > \infty. \quad (3)$$

Quantenmechanisch gibt es kein „ruhendes, lokalisiertes“ Teilchen. Gerade auf diesen Grenzfall aber wird bei einer Potenzentwicklung die Elektronenbewegung aufgebaut. Man muß daraus schließen, daß der zugehörige Hamilton-Operator eine fragwürdige Näherung darstellt. Allerdings sieht man aus (3), daß man bei sehr großer Kernmasse den Fall $\Delta X \rightarrow 0$ und $T_K \rightarrow 0$ zwar nicht erreichen, aber ihm nahe kommen kann. Aber auch dann bleibt es problematisch, für die Elektronenbewegung den Grenzfall $\Delta X \rightarrow 0$ zugrunde zu legen, der prinzipiell nicht

möglich ist. Vielmehr muß man annehmen, daß die quantenmechanisch notwendige Ortsunschärfe der Kerne das Potential für die Elektronenbewegung beeinflußt.

Zusammenfassend läßt sich über die üblichen Näherungen sagen, daß sie mehr klassischen Vorstellungen entsprechen und der Quantenmechanik wenig angepaßt sind. Dies zeigt sich darin, daß man die Ununterscheidbarkeit der Kerne nicht berücksichtigt und unabhängig voneinander Forderungen an Orts- und Impulsverteilung der Kerne stellt. Es werden also an wesentlichen Stellen die Grundeigenschaften der Quantenmechanik nicht beachtet.

3. Behandlung im Impulsraum

Zur theoretischen Ableitung einer Näherung kann man quantenmechanisch nur Forderungen entweder an die Ortsverteilung oder Impulsverteilung der Kerne stellen. Wie wir gesehen haben, führt die Forderung der Lokalisierung der Kerne theoretisch zu großen Schwierigkeiten. Es erscheint daher zweckmäßig, von Voraussetzungen über die Impulsverteilung auszugehen. Dies hat gegenüber Voraussetzungen über Gleichgewichtslagen auch den Vorteil, daß man für alle Kerne die gleichen Voraussetzungen treffen kann und somit nicht das Prinzip der Ununterscheidbarkeit gleicher Kerne verletzt. Es soll daher im folgenden versucht werden, mit Voraussetzungen über die Impulsverteilung der Kerne zu einer Näherungslösung des Problems zu kommen.

Der Festkörper wird als ein System von n Elektronen und N Kernen aufgefaßt (Masse m bzw. M_ν). Vernachlässigt man Wirkungen des Spins, so lautet die Eigenwertgleichung des zugehörigen Hamilton-Operators in der Ortsdarstellung, wenn man Coulomb-Wechselwirkung voraussetzt und die Kerne als Z -fach geladen betrachtet:

$$H \psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \Delta_{\mathbf{r}_\alpha} - \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \Delta_{\mathbf{R}_\nu} - Z \sum_{\alpha, \nu} U(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{r}_\alpha) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U(\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha) + \frac{Z^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} U(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \right\} \psi = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (4)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{r}_α und \mathbf{R}_ν die Ortsvektoren der Elektronen und Kerne. Die Abkürzung $U(\mathbf{r})$ bedeutet die Coulomb-Wechselwirkung

$$U(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}. \quad (5)$$

Summen über α und β laufen von 1 bis n , Summen über ν und μ von 1 bis N . Da von Voraussetzungen über die Kernimpulse ausgegangen werden soll, benötigt man als erstes die Eigenwertgleichung (4) in der Impulsdarstellung. Dazu entwickelt man die Eigenfunktion ψ nach dem

Orthogonalsystem der Produkte aus allen Impulseigenfunktionen der Elektronen und Kerne

$$\left. \begin{aligned} \psi(r_1 \dots r_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) = \int dk_1 \dots d\mathfrak{k}_n d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{R}_N \times \\ \times a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N] \prod_{\alpha=1}^n \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}(r_\alpha) \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\mathfrak{R}_\nu}(\mathfrak{R}_\nu); \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\Phi_{\mathfrak{k}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathfrak{k}r}; \quad \int \Phi_{\mathfrak{k}}^*(r) \Phi_{\mathfrak{k}'}(r) dr = \delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'). \quad (7)$$

Wenn man die Funktion $U(r)$ ebenfalls entwickelt,

$$U(r) = \int V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}r} d\mathfrak{k}, \quad (8)$$

und (8), (6) in (4) einsetzt, so erhält man nach Multiplikation mit

$$\prod_{\alpha=1}^n \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}^*(r_\alpha) \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\mathfrak{R}_\nu}^*(\mathfrak{R}_\nu)$$

und Integration über alle r_α und \mathfrak{R}_ν die Eigenwertgleichung in der Impulsdarstellung:

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \mathfrak{k}_\alpha^2 + \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \mathfrak{R}_\nu^2 - E \right) a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N] \\ & = Z \sum_{\alpha, \nu} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) a[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots \mathfrak{k}_n, \mathfrak{R}_1 \dots (\mathfrak{R}_\nu - \mathfrak{k})_\nu \dots \mathfrak{R}_N] - \\ & - \frac{Z^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \mathfrak{R}_1 \dots (\mathfrak{R}_\nu + \mathfrak{k})_\nu \dots (\mathfrak{R}_\mu - \mathfrak{k})_\mu \dots \mathfrak{R}_N] - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) a[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots (\mathfrak{k}_\beta - \mathfrak{k})_\beta \dots \mathfrak{k}_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N]. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Dabei bedeutet in einer Funktion der Variablen \mathfrak{k} bzw. \mathfrak{R} ein tiefgestellter Index an einer Größe, daß diese Größe für die entsprechende Variable einzusetzen ist. So heißt $a[\dots(c)_\beta \dots]$, daß für die Variable \mathfrak{k}_β der Wert c einzusetzen ist.

Zur näherungsweisen Lösung der Gl. (9) wird nun angenommen, daß der Beitrag der kinetischen Kernenergie zur Gesamtenergie klein ist, daß also für die Erwartungswerte gilt:

$$\overline{T_K} = N \frac{\hbar^2}{2\overline{M}} \overline{\mathfrak{R}_0^2} \ll |E|. \quad (10)$$

\overline{M} ist ein Mittelwert der Kernmassen und $\hbar^2 \overline{\mathfrak{R}_0^2}$ ein Mittel über die Erwartungswerte der Impulsquadrate $\hbar^2 \overline{\mathfrak{R}_\nu^2}$

$$\overline{\mathfrak{R}_0^2} = \frac{1}{N} \sum \frac{\overline{M}}{M_\nu} \overline{\mathfrak{R}_\nu^2}. \quad (11)$$

Die Forderung (10) ist zunächst wegen der großen Kernmassen nahelegend. Andererseits würde ein System mit großer kinetischer Energie vermutlich keine stabile Kernanordnung besitzen, so daß es vernünftig erscheint, eine Bedingung von der Form (10) einzuführen, die die Lösungen der allgemeinen Gl. (9) auf die Lösungen des Festkörpers einschränkt. In den Erwartungswerten der Impulsquadrate $\hbar^2 \aleph_v^2$ geben die größten Impulse, die mit wesentlicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, den Ausschlag. Man kann daher schließen, daß Kernimpulse, die größer als der Mittelwert dieser Erwartungswerte

$$|\aleph_0| = \left[\frac{1}{N} \sum_v \frac{\bar{M}}{M_v} \overline{\aleph_v^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

sind, sehr unwahrscheinlich sind. Die Forderung (10) ist dann gleichbedeutend damit, daß nur relativ kleine Kernimpulse, für die $|\aleph| \leq |\aleph_0|$ ist, mit wesentlicher Wahrscheinlichkeit vorkommen sollen.

Mit den gemachten Voraussetzungen kann man die Integralgleichung (9) reduzieren, indem man die Amplituden $a[\mathfrak{k}, \aleph]$ Null setzt für Werte \aleph , die außerhalb eines Kastens liegen, den die Komponenten der Vektoren \aleph_0 bzw. $-\aleph_0$ aufspannen. Dabei kann man nach (10) alle $\frac{\hbar^2}{2M_v} \aleph_v^2$ in (9) vernachlässigen. Als Ergebnis erhält man eine Gleichung, in der die \mathfrak{k}_x alle Werte, die \aleph_v aber nur mehr die Werte im betrachteten Kasten annehmen können.

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_x \mathfrak{k}_x^2 - E \right) a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \aleph_1 \dots \aleph_N] \\ &= Z \sum_{\alpha, \nu} \int_{-\aleph_0 + \aleph_\nu}^{\aleph_0 + \aleph_\nu} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) a[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_x + \mathfrak{k}) \dots \mathfrak{k}_n, \aleph_1 \dots (\aleph_\nu + \mathfrak{k}) \dots \aleph_N] - \\ & \quad - \frac{Z^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \int_{\substack{\aleph_0 + \aleph_\mu \\ \aleph_0 - \aleph_\nu}}^{\substack{\aleph_0 + \aleph_\mu \\ \aleph_0 - \aleph_\nu}} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) \times \\ & \quad \times a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \aleph_1 \dots (\aleph_\nu + \mathfrak{k}) \dots (\aleph_\mu - \mathfrak{k}) \dots \aleph_N] - \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) a[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_x + \mathfrak{k}) \dots (\mathfrak{k}_\beta - \mathfrak{k}) \dots \mathfrak{k}_n, \aleph_1 \dots \aleph_N]. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die Integrale in der 2. und 3. Zeile brauchen dabei nur mehr über den in den Grenzen angegebenen eingeschränkten Bereich zu laufen, da sonst die a voraussetzungsgemäß verschwinden. In der 3. Zeile ist das Integral speziell nur über \mathfrak{k} -Werte zu erstrecken, die innerhalb der beiden angegebenen Bereiche liegen.

Zur Lösung von (13) machen wir den Ansatz

$$\left. \begin{aligned} & a[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n, \aleph_1 \dots \aleph_N] \\ &= u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] g^N \{ e^{-i(\mathfrak{U}_1 \aleph_1 + \mathfrak{U}_2 \aleph_2 + \dots + \mathfrak{U}_N \aleph_N)} + (\text{Permutationen}) \} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

für alle $|K_x| \leq K_{0x}$, $|K_y| \leq |K_{0y}|$, $|K_z| \leq |K_{0z}|$. Dabei sind die \mathfrak{U}_ν zunächst willkürliche Parameter, g^N ist ein Normierungsfaktor. Die Permutationen der Kernkoordinaten im Exponentialgliede sind im Falle gleicher Kerne je nach der Art der Kerne anti- bzw. symmetrisch hinzuzufügen. Mit diesem Ansatz wird aus (13):

$$\left. \begin{aligned} & \{e^{-i(\mathfrak{U}_1 \mathfrak{R}_1 + \dots)} + (\text{Permutationen})\} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \mathfrak{k}_{\alpha}^2 - E \right) u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] \\ &= e^{-i(\mathfrak{U}_1 \mathfrak{R}_1 + \dots)} \left\{ Z \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_\nu}}^{\mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_\nu} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k} \mathfrak{U}_\nu} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_{\alpha} + \mathfrak{k})_{\alpha} \dots \mathfrak{k}_n] - \right. \\ & \quad - \frac{Z^2}{2} \sum_{\substack{\nu \neq \mu \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_{\mu} \\ \mathfrak{R}_0 - \mathfrak{R}_{\nu} \end{smallmatrix} \right\}}} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{U}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\nu})} u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] - \\ & \quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_{\alpha} + \mathfrak{k})_{\alpha} \dots (\mathfrak{k}_{\beta} - \mathfrak{k})_{\beta} \dots \mathfrak{k}_n] \right\} \\ & + (\text{Permutationen}). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die nicht ausgeschriebenen Permutationen auf der rechten Seite von (15) erhält man am besten aus den angeschriebenen Termen durch Vertauschung der Parameter \mathfrak{U} . Man sieht dabei, daß die entstehenden Ausdrücke in den geschweiften Klammern nicht invariant gegen Vertauschung der \mathfrak{U} sind; denn in den Integralen über \mathfrak{k} ergeben sich bei einem bestimmten e -Faktor $e^{i\mathfrak{k} \mathfrak{U}_{\nu}}$ bzw. $e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{U}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\nu})}$ jeweils verschiedene Grenzen. Man kann daher in (15) die e -Funktionen zunächst nicht zusammenfassen und herauskürzen. Nun hat man aber die Parameter \mathfrak{U} frei. Man muß sie jetzt so anpassen, daß die Integrale über \mathfrak{k} auf der rechten Seite von (15) möglichst unabhängig von den Werten \mathfrak{R}_{ν} bzw. \mathfrak{R}_{μ} in den Grenzen werden. Die Parameter sollen also so beschaffen sein, daß gilt

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\substack{\nu \\ \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_{\nu}}}^{\mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_{\nu}} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k} \mathfrak{U}_{\nu}} \sum_{\alpha} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_{\alpha} + \mathfrak{k})_{\alpha} \dots \mathfrak{k}_n] \\ &= \sum_{\nu = \mathfrak{R}_0}^{\mathfrak{R}_0} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k} \mathfrak{U}_{\nu}} \sum_{\alpha} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_{\alpha} + \mathfrak{k})_{\alpha} \dots \mathfrak{k}_n] \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\sum_{\substack{\nu \neq \mu \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_{\mu} \\ \mathfrak{R}_0 - \mathfrak{R}_{\nu} \end{smallmatrix} \right\}}} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{U}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\nu})} = \sum_{\substack{\nu \neq \mu \\ \mathfrak{R}_0}}^{\mathfrak{R}_0} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{U}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\nu})} \quad (17)$$

für alle Werte \mathfrak{R}_{ν} zwischen $-\mathfrak{R}_0$ und \mathfrak{R}_0 , und alle Werte \mathfrak{k}_{α} zwischen $-\infty$ und ∞ . In Strenge sind diese Beziehungen sicher nicht zu erfüllen, da nur eine begrenzte Zahl von Parametern \mathfrak{U} vorhanden ist. Daß aber näherungsweise solche Parameter existieren werden, zeigen

folgende qualitative Überlegungen: Zunächst sind die geforderten Gln. (16), (17) für alle Werte $|\mathfrak{A}_\nu| \ll |\mathfrak{A}_0|$ von selbst, unabhängig von \mathfrak{A} erfüllt, da man in diesen Fällen \mathfrak{A}_ν bzw. \mathfrak{A}_μ in den Grenzen der Integrale vernachlässigen kann. Außerdem werden die $u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n]$ nur für bestimmte Werte der \mathfrak{k}_α wesentlich von Null verschieden sein, so daß der Bereich von (16) beträchtlich reduziert wird. Als weiterer Grund für die Existenz der \mathfrak{A} kommt hinzu, daß das Weglassen von \mathfrak{A}_ν in den Grenzen des Integrals in (16) nur eine Verschiebung des Integrationsintervalls, $-\mathfrak{A}_0$ bis \mathfrak{A}_0 , um höchstens $\pm \mathfrak{A}_0$ bedeutet. Diese Beziehung ist daher erfüllt, wenn es gelingt,

$$V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{A}_\nu} \sum_{\alpha} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots \mathfrak{k}_n] \quad (18)$$

zu einer annähernd periodischen Funktion mit der Periode $2\mathfrak{A}_0$ zu machen, bei der sich zwei benachbarte „Perioden“ nicht stark unterscheiden. Für den Fall, daß $V(\mathfrak{k}) \sum_{\alpha} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots \mathfrak{k}_n]$ in einem

Bereich $\Delta \mathfrak{k} \approx \mathfrak{A}_0$ langsam veränderlich ist, braucht man daher nur die \mathfrak{A}_ν so zu wählen, daß $2(\mathfrak{A}_\nu, \mathfrak{A}_0) = 2\pi n_\nu$ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Dann ist die erste Forderung für die \mathfrak{A}_ν erfüllt. Ob dieser Fall aber zutrifft, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Die günstigsten Parameter müssen daher später gesondert bestimmt werden.

Es wird jetzt vorausgesetzt, daß speziell solche Parameter eingesetzt sind, die (16) und (17) genügen. Dann kann man auf der rechten Seite von (15) die geschweiften Klammern herausziehen und in der ganzen Gleichung den Faktor $\{e^{-i(\mathfrak{A}_1 \mathfrak{R}_1 + \dots + \mathfrak{A}_N \mathfrak{R}_N)} - (\text{Permutationen})\}$ abspalten. Es bleibt daher eine Integralgleichung für $u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n]$:

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \mathfrak{k}_{\alpha}^2 - E \right) u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] \\ &= Z \sum_{\alpha, \nu} \int_{-\mathfrak{A}_0}^{\mathfrak{A}_0} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{A}_\nu} u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots \mathfrak{k}_n] - \\ &= \frac{Z^2}{2} \sum_{\alpha + \mu} \int_{-\mathfrak{A}_0}^{\mathfrak{A}_0} d\mathfrak{k} \Gamma(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{A}_\mu - \mathfrak{A}_\nu)} u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] - \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha + \beta} \int d\mathfrak{k} \Gamma(\mathfrak{k}) u[\mathfrak{k}_1 \dots (\mathfrak{k}_\alpha + \mathfrak{k})_\alpha \dots (\mathfrak{k}_\beta - \mathfrak{k})_\beta \dots \mathfrak{k}_n]. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

An dieser Stelle spielt es keine Rolle mehr, ob man ein System gleicher oder verschiedener Kerne hat. Man überzeugt sich leicht, daß der einfache Produktansatz allein in (14) zur selben Gleichung (19) und zu derselben Beziehung für die Parameter \mathfrak{A} führt, wie der symmetrisch bzw. antisymmetrisch gemachte Ansatz (14). Umgekehrt sieht man aber auch, daß ein Abweichen der Parameter \mathfrak{A} von ihrem geforderten Wert bei

der Näherung für den Fall gleicher Kerne besonders deutlich werden muß, da dann in (15) nicht einmal die Faktoren

$$e^{-i(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{R}_1 + \dots + \mathfrak{M}_N \mathfrak{R}_N)} + (\text{Permutationen})$$

herausgekürzt werden können. Zur wirklichen Bestimmung der Parameter wird es daher später zweckmäßig sein, die Güte der anti- bzw. symmetrischen Näherungsfunktion zu untersuchen. Dies geschieht aber besser im Ortsraum.

4. Die erhaltene Lösung im Ortsraum

Die Eigenfunktion im Ortsraum ist nach (6) und (14), da man die \mathfrak{R}_ν auf die Werte von $-\mathfrak{R}_0$ bis \mathfrak{R}_0 beschränken kann:

$$\left. \begin{aligned} & \psi(r_1 \dots r_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) \\ &= g^N \int_{-\mathfrak{R}_0}^{\mathfrak{R}_0} d\mathfrak{R}_1 \dots d\mathfrak{R}_N \{ e^{-i(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{R}_1 + \dots + \mathfrak{M}_N \mathfrak{R}_N)} + (\text{Permutat.}) \} \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\mathfrak{R}_\nu}(\mathfrak{R}_\nu) \times \\ & \quad \times \int d\mathfrak{k}_1 \dots d\mathfrak{k}_n u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] \prod_{\alpha=1}^n \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}(r_\alpha). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Sie hat also die Form:

$$\psi(r_1 \dots r_n, \mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) = \varphi(r_1 \dots r_n) \chi(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N). \quad (21)$$

Elektronen- und Kernbewegung sind hier separiert.

Für die Elektronenfunktion

$$\varphi(r_1 \dots r_n) = \int d\mathfrak{k}_1 \dots d\mathfrak{k}_n u[\mathfrak{k}_1 \dots \mathfrak{k}_n] \prod_{\alpha=1}^n \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}(r_\alpha) \quad (22)$$

folgt aus (19) durch Multiplikation mit $\prod_{\alpha=1}^n \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}(r_\alpha)$, Integration über alle \mathfrak{k}_α und der Identität

$$\Phi_{\mathfrak{k}_\alpha - \mathfrak{k}}(r_\alpha) = \Phi_{\mathfrak{k}_\alpha}(r_\alpha) e^{-i\mathfrak{k} r_\alpha} \quad (23)$$

direkt die Gleichung:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \Delta_{r_\alpha} - Z \sum_{\alpha, \nu} \int_{-\mathfrak{R}_0}^{\mathfrak{R}_0} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{M}_\nu - r_\alpha)} + \\ & + \frac{Z^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \int_{-\mathfrak{R}_0}^{\mathfrak{R}_0} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{M}_\mu - \mathfrak{M}_\nu)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}(r_\beta - r_\alpha)} \} \varphi \\ & = E \varphi(r_1 \dots r_n). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Zur expliziten Berechnung der Potentialglieder bildet man zunächst aus (8) und (5):

$$V(\mathfrak{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int U(r) e^{-i\mathfrak{k}r} d\mathfrak{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^2}{|\mathfrak{r}|} e^{-i\mathfrak{k}r} d\mathfrak{r} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{e^2}{k^2}. \quad (25)$$

Setzt man für den Impulskasten vereinfachend $K_{0x} = K_{0y} = K_{0z} = K_0$ und nimmt an, daß die sich in (24) ergebenden Integrationen über den Impulskasten durch Integrationen über eine Kugel mit Radius K_0 ersetzt werden können, dann erhält man:

$$\int_{-\mathfrak{K}_0}^{\mathfrak{K}_0} d\mathfrak{k} V(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}r} \approx \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{K_0}^{\frac{1}{K_0}} \frac{e^{i\mathfrak{k}r}}{k^2} d\mathfrak{k} = \frac{e^2}{r} [1 - v(K_0 r)], \quad (26)$$

wobei v die Abkürzung ist für

$$v(K_0 r) = \frac{2}{\pi} \int_{K_0 r}^{\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi. \quad (27)$$

Mit (26) lautet dann die Gl. (24), die die Elektronenbewegung bestimmt, endgültig:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \Delta r_{\alpha} - Ze^2 \sum_{\alpha, \nu} \frac{1 - v(K_0 |\mathfrak{A}_{\nu} - r_{\alpha}|)}{|\mathfrak{A}_{\nu} - r_{\alpha}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} + \right. \\ \left. + \frac{Ze^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \frac{1 - v(K_0 |\mathfrak{A}_{\nu} - \mathfrak{A}_{\mu}|)}{|\mathfrak{A}_{\nu} - \mathfrak{A}_{\mu}|} \right\} \varphi = E \varphi(r_1 \dots r_n). \quad (28)$$

Vor ihrer Interpretation soll zunächst die Kernfunktion berechnet werden.

Die Kernfunktion $\chi(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N)$ läßt sich nach (20), (21) und (7) aus Einteilchenfunktionen aufbauen:

$$\chi(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) = \prod_{\nu=1}^N \chi_1(\mathfrak{R}_{\nu} - \mathfrak{A}_{\nu}) + (\text{Permutationen}); \quad (29)$$

mit

$$\chi_1(\mathfrak{R}) = g \int_{-\mathfrak{K}_0}^{\mathfrak{K}_0} d\mathfrak{K} \Phi_{\mathfrak{R}}(\mathfrak{K}). \quad (30)$$

Wählt man den Normierungsfaktor so, daß die Einteilchenfunktionen normiert sind,

$$\left\{ \begin{aligned} 1 &= \int \chi_1^*(\mathfrak{R}) \chi_1(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R} = g^2 \int_{-\mathfrak{K}_0}^{\mathfrak{K}_0} d\mathfrak{K}_1 d\mathfrak{K}_2 \int \Phi_{\mathfrak{R}_1}^*(\mathfrak{R}) \Phi_{\mathfrak{R}_2}(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R} \\ &= g^2 \int_{-\mathfrak{K}_0}^{\mathfrak{K}_0} d\mathfrak{K} \quad g^2 (2K_0)^3, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

so ergibt die Auswertung von (30) in rechtwinkligen Koordinaten:

$$\chi_1(\mathfrak{R}) = \left(\frac{K_0}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sin K_0 X}{K_0 X} \frac{\sin K_0 Y}{K_0 Y} \frac{\sin K_0 Z}{K_0 Z}. \quad (32)$$

Das Quadrat ist die bekannte Spaltfunktion, die nur in der Nähe des Nullpunktes wesentlich von Null verschieden ist und für den Grenzfall $K_0 \rightarrow \infty$ in die δ -Funktion übergeht. Man sieht daher bereits, daß die Kerne im wesentlichen um \mathfrak{A} lokalisiert sind.

5. Gleichgewichtslagen

Die Vektoren \mathfrak{A} , um die nach (32) die Kerne lokalisiert sind, sollen Gleichgewichtslagen genannt werden. Sie wurden zunächst als freie Parameter eingeführt und sollten dann so angepaßt werden, daß die Integrale über \mathfrak{r} in (15) möglichst unabhängig von den Werten \mathfrak{R}_ν werden. Diese Bedingung läßt sich nicht explizit auswerten; jedoch kann man aus anderen Überlegungen Hinweise für die Struktur der Lagen \mathfrak{A} gewinnen. Die gefundene Lösung ist wegen des Abschneidens großer Kernimpulse nur eine Näherung. Die in ihr vorkommenden Parameter \mathfrak{A} müssen daher allgemein so gewählt werden, daß die ursprüngliche Schrödinger-Gleichung (4) möglichst gut erfüllt ist, d.h. genauer, daß der Erwartungswert des Hamilton-Operators ein Minimum wird. Statt des Variationsproblems kann man qualitativ auch den Ausdruck betrachten

$$(H - E) \psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}) = \varepsilon(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}) \quad (33)$$

und verlangen, daß ε im ganzen Bereich möglichst klein wird. Wie bereits betont wurde, werden die Lagen \mathfrak{A} selbst unabhängig davon sein, ob es sich um gleiche oder verschiedene Kerne handelt, aber eine Abweichung der Lagen \mathfrak{A} von ihrem günstigsten Wert wird sich im Falle gleicher Kerne besonders stark in (33) bemerkbar machen. Es wird daher jetzt eine Lösung für gleiche Kerne betrachtet (Bosonen) und der Symmetrie der Wellenfunktion besondere Beachtung geschenkt. Mit (4), (21) und (28) ergibt sich für die symmetrische Eigenfunktion die Abweichung (33) zu:

$$\varepsilon = \left\{ T_k - e^2 Z \sum_{\alpha, \nu} \left\{ \frac{1}{|\mathfrak{R}_\nu - \mathfrak{r}_\alpha|} - \frac{1 - v(K_0 |\mathfrak{A}_\nu - \mathfrak{r}_\alpha|)}{|\mathfrak{A}_\nu - \mathfrak{r}_\alpha|} \right\} + \right. \\ \left. + \frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \left\{ \frac{1}{|\mathfrak{R}_\mu - \mathfrak{R}_\nu|} - \frac{1 - v(K_0 |\mathfrak{A}_\nu - \mathfrak{A}_\mu|)}{|\mathfrak{A}_\nu - \mathfrak{A}_\mu|} \right\} \right\} \varphi \cdot \chi. \quad (34)$$

Für die kinetische Kernenergie T_k ist der Wert des Grenzimpulses K_0 maßgebend. Sie läßt sich durch die Wahl der Lagen \mathfrak{A} nicht wesentlich beeinflussen, da diese für die Kernbewegung nur eine Translation bedeutet. In (34) wird daher T_k nicht weiter berücksichtigt. Der Ausdruck ε kann nur klein werden, wenn wenigstens einer der beiden Teile, entweder der Klammerausdruck oder die Funktion $\varphi \cdot \chi$ klein ist. Als Funktion der \mathfrak{R} ist die Klammer nur klein, wenn die Koordinaten \mathfrak{R} in irgendeiner Verteilung die Werte \mathfrak{A} annehmen. Dann fallen nämlich alle Glieder bis auf die Funktionen v heraus. Dabei braucht nicht jedes \mathfrak{R}_μ mit dem „zugehörigen“ \mathfrak{A}_μ übereinstimmen; es genügt, wenn die Gesamtheit der \mathfrak{R}_μ alle Werte \mathfrak{A}_μ besitzt. Die Kernfunktion $\chi(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N)$ darf also nur für Werte $\mathfrak{R}_\mu = \mathfrak{A}_\mu$ oder Permutationen davon wesentlich von Null verschieden sein. Setzt man also alle $\mathfrak{R}_\mu = \mathfrak{A}_\mu$ für $\mu \neq \nu$ und

läßt \mathfrak{N}_κ frei, so ist eine notwendige Bedingung, daß die sich ergebende Funktion von \mathfrak{N}_κ nur um \mathfrak{N}_κ lokalisiert ist. Nach (29) erhält man aber für $\kappa = 1$:

$$\chi(\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3 \dots \mathfrak{N}_N) = \left\{ \begin{array}{l} \chi_1(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_1) \left\{ \begin{array}{l} \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_2) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_3) \dots \\ + \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_3) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_2) \dots \\ + \dots \dots \dots \end{array} \right. \\ + \chi_1(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_2) \left\{ \begin{array}{l} \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_3) \dots \\ + \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_3) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_1) \dots \\ + \dots \dots \dots \end{array} \right. \\ + \chi_1(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_3) \left\{ \begin{array}{l} \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_2) \dots \\ + \chi_1(\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_2) \chi_1(\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}_1) \dots \\ + \dots \dots \dots \end{array} \right. \\ + \dots \dots \dots \end{array} \right. \quad (35)$$

Diese Funktion ist eine Überlagerung von Teilfunktionen, deren jede um einen anderen Wert $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_\kappa$ ($\kappa = 1, 2, \dots$) lokalisiert ist. Die um \mathfrak{N}_1 lokalisierte Funktion wirkt am stärksten. Die anderen Teilfunktionen liefern an den Stellen $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3 \dots$ jeweils ihren größten Beitrag und verdoppeln an diesen Stellen etwa den entsprechenden Wert der um \mathfrak{N}_1 lokalisierten Funktion, wie aus (35) direkt durch Einsetzen zu sehen ist. Insgesamt bewirkt so das Vorhandensein der nicht um \mathfrak{N}_1 lokalisierten Funktionen in (35) eine Verdoppelung von ε annähernd im ganzen Raumbereich. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die beste Lösung vorliegt, wenn diese Teilfunktionen in (35) verschwinden, wenn also gilt:

$$\chi_1(\mathfrak{N}_\mu - \mathfrak{N}_\nu) = 0 \quad \text{für alle } \mu \neq \nu. \quad (36)$$

Nach (32) ergibt sich daraus, daß entweder $K_0 = \infty$ sein muß, daß also χ_1 eine δ -Funktion ist, oder daß die Komponenten aller Differenzen $\mathfrak{N}_\mu - \mathfrak{N}_\nu$ ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{\pi}{K_0}$ sein müssen. Der erste Fall scheidet nach Voraussetzung (10) aus, so daß für die Gleichgewichtslagen folgt:

$$\mathfrak{N}_\nu = \mathfrak{N}_0 + \frac{\pi}{K_0} n_\nu; \quad n_\nu = (v_1, v_2, v_3); \quad v_1, v_2, v_3, \text{ ganz.} \quad (37)$$

Teilt man den Raum in Würfel mit der Kantenlänge $\frac{\pi}{K_0}$ ein, so liegen also alle Gleichgewichtslagen auf den Ecken solcher Würfel. Die dichteste Anordnung der Gleichgewichtslagen nach (37) ist daher ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten

$$a = \frac{\pi}{K_0}. \quad (38)$$

Selbstverständlich brauchen aber nicht alle durch (37) gegebenen Gitterpunkte besetzt zu sein, so daß nach (37) verschiedene Anordnungen möglich sind.

6. Diskussion des Ergebnisses

Mit der Annahme, daß der Erwartungswert der kinetischen Kernenergie klein gegen die Gesamtenergie ist, oder was dasselbe ist, mit der Voraussetzung, daß große Kernimpulse ab einem Grenzimpuls $\hbar|\mathfrak{K}_0|$ sehr unwahrscheinlich sein sollen, konnte im Impulsraum ein Lösungsansatz mit abgeschnittenen ebenen Wellen gemacht werden. Bei der günstigsten Bestimmung der im Ansatz enthaltenen Parameter \mathfrak{A} , die später Gleichgewichtslagen genannt wurden, zerfiel das Eigenwertproblem näherungsweise, so daß Elektronen und Kerne separiert sind. Eine Betrachtung der erhaltenen Formeln ergibt im einzelnen:

Die Elektronenbewegung wird durch die Eigenwertgleichung (28) bestimmt. Das wesentliche Neue ist, daß deren Potentiale der Ortsausdehnung der Kerne Rechnung tragen. Um dies zu sehen, betrachten wir zuerst die Grenzfälle. Im Falle vollständiger Verschmierung der Kerne (nach (32) für $K_c \rightarrow 0$) strebt das Elektronenpotential gegen Null. Für den Fall vollständig lokalisierter Kerne ($K_0 \rightarrow \infty$) geht das Elektronenpotential in ein Coulomb-Potential über, und aus (28) wird die Elektronengleichung der statischen Näherung. Allerdings zeigt (10), daß dieser Grenzübergang zur Born-Oppenheimer-Näherung nicht gestattet ist. Das Verhalten des Elektronenpotentials für endliche Werte von K_0 im Vergleich zu der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Kerns macht die Fig. 1 (S. 448) deutlich: In der Nähe einer Gleichgewichtslage, im Bereich nahezu konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Kerns, ändert sich die potentielle Energie eines Elektrons wenig. Außerhalb des Aufenthaltsbereichs eines Kerns bewegt sich ein Elektron praktisch in einem Coulomb-Potential. Das ist anschaulich verständlich. Die endliche Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Kerns entspricht einer positiven Raumladung. Im Bereich wenig veränderlicher Raumladung ergibt sich daher ein nahezu konstantes Potential, und in einiger Entfernung vom Zentrum der Ladung wirkt die Gesamtladung wie eine Punktladung.

Für die Kerne erhält man keine Eigenwertgleichung, sondern nur eine pauschale Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese wird durch eine Funktion beschrieben, die, wie man aus (29) und (32) direkt sieht, nur für Werte der Variablen in der Nähe von „Gleichgewichtslagen“ \mathfrak{A} wesentlich von Null verschieden ist. Hierin kommt die Lokalisierung der Kerne zum Ausdruck. Weiter ergibt sich, daß diese Gleichgewichtslagen im einfachsten Fall periodisch angeordnet sind, wobei die Gitterkonstante proportional zu $\frac{1}{K_0}$ ist. Aus der speziellen Gestalt der Kern-

funktion (32) sieht man explizit, daß die örtliche Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne mit abnehmendem Grenzimpuls $\hbar|\mathfrak{R}_0|$ der Kerne zunimmt. Andererseits ist bei Coulomb-Wechselwirkung, wie sich aus dem Virialsatz zeigen läßt, die Gesamtenergie gleich der negativen Summe der Erwartungswerte von kinetischer Kern- und Elektronenenergie

$$E = -\bar{T}_K - \bar{T}_e. \quad (39)$$

Nimmt man an, daß bei einer Änderung der Energie die Erwartungswerte \bar{T}_e und \bar{T}_K sich nicht gerade entgegengesetzt ändern, daß etwa \bar{T}_e

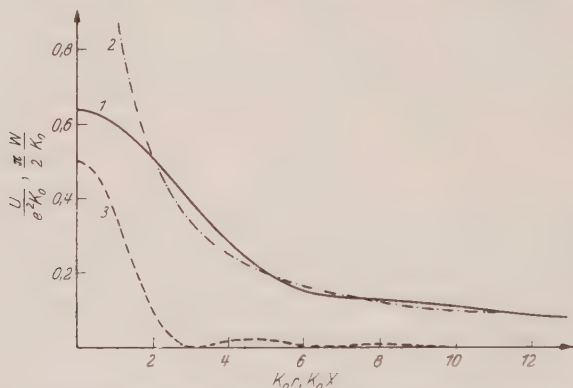


Fig. 1. Einfluß der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne auf das Elektronenpotential. 1 Wirksames Elektronenpotential $U = \frac{e^2}{r} [1 - v(K_0 r)]$; 2 Coulomb-Potential $U = \frac{e^2}{r}$; 3 Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Kerns $W = \frac{K_0}{\pi} \left(\frac{\sin K_0 X}{K_0 X} \right)^2$.

zunimmt und dabei \bar{T}_K abnimmt, so heißt das, daß bei wachsender Energie E der Erwartungswert \bar{T}_K abnehmen muß, da \bar{T}_e und $\bar{T}_K > 0$ sind. Den Erwartungswert von \bar{T}_K berechnet man mit (21), (29), (30), (31), (7), wenn die Elektronenfunktion normiert ist, zu:

$$\left. \begin{aligned} \bar{T}_K &= - \sum_{\mu} \int \chi_1^* (\mathfrak{R}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\mu}) \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \Delta_{\mu} \chi_1 (\mathfrak{R}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\mu}) d\mathfrak{R}_{\mu} \\ &= \frac{1}{(2K_0)^3} \sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \int_{-K_0}^{K_0} \int_{-K_0}^{K_0} \int_{-K_0}^{K_0} \mathfrak{R}^2 dK_x dK_y dK_z \\ &= N \frac{\hbar^2}{2M} K_0^2, \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{N} \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

* Die Rechnung gilt auch für die anti- bzw. symmetrische Eigenfunktion, da im Falle der günstigsten Gleichgewichtslagen die Einteilchenfunktionen $\chi_1(\mathfrak{R} - \mathfrak{U})$ nach (36) orthogonal sind:

$$\int \chi_1^* (\mathfrak{R} - \mathfrak{U}_{\nu}) \chi_1 (\mathfrak{R} - \mathfrak{U}_{\mu}) d\mathfrak{R} = \left(\frac{\pi}{K_0} \right)^{\frac{3}{2}} \chi_1 (\mathfrak{U}_{\mu} - \mathfrak{U}_{\nu}) = \delta_{\mu\nu}.$$

Das bedeutet, daß mit wachsender Energie E der Wert K_0 kleiner werden muß. Das ist auch direkt nach (10) verständlich, da $E < 0$ ist. Mit dem bereits beschriebenen Verhalten der Kernfunktion folgt damit qualitativ richtig, daß für größer werdende Energie der Ausdehnungsbereich der Kerne und gleichzeitig die Gitterkonstante zunimmt.

Die betrachtete Näherung liefert zwar eine Elektronengleichung, aber nur qualitative Aussagen über die Kernbewegung. Es bleibt unbefriedigend, daß man keine Eigenwertgleichung für die Kernbewegung erhält. Dieser Sachverhalt soll kurz untersucht werden. Dazu wird zunächst nur angenommen, daß die Eigenfunktion als Produkt

$$\psi(r, R) = \chi(R) \varphi(r) \quad (41)$$

angenähert werden kann, wie es sich in der vorausgehenden Näherung ergeben hatte. Die besten Funktionen $\chi(R)$ und $\varphi(r)$ folgen dann aus dem Variationsproblem*

$$\delta \int \psi^* H \psi dr dR = 0 \quad (42)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int \varphi^* \varphi dr = 1 \quad \text{und} \quad \int \chi^* \chi dR = 1. \quad (43)$$

Führt man die Variation bezüglich φ^* und χ^* aus, so erhält man die beiden Eigenwertgleichungen:

$$\{T_e + \int \chi^*(R) U(r, R) \chi(R) dR\} \varphi(r) = E_e \varphi(r), \quad (44)$$

$$\{T_K + \int \varphi^*(r) U(r, R) \varphi(r) dr\} \chi(R) = E_K \chi(R). \quad (45)$$

Dabei sind E_e und E_K zunächst Konstante, in denen \bar{T}_K bzw. \bar{T}_e und die Lagrange-Parameter stecken. Die Form des Elektronenpotentials hängt also wesentlich von der Kernbewegung ab und umgekehrt das Kernpotential von der Elektronenfunktion. Das gekoppelte System (44), (45) läßt sich praktisch nur dadurch angehen, daß man zunächst für eine Funktion, entweder φ oder χ , einen plausiblen Ansatz macht, damit die andere berechnet, mit diesem Ergebnis in die noch unbenutzte Eigenwertgleichung eingeht und so den ursprünglichen Ansatz verbessert. Beim ersten Schritt hat man also von einem Teilsystem nur eine ungenaue Kenntnis, während man das andere bereits genauer berechnen kann. In diesem Sinne wurde hier ein Ansatz für χ eingeführt und mit seiner Hilfe eine günstige Elektronengleichung gewonnen. Man

* Dies gilt zunächst nur für den Grundzustand. Dies genügt aber für die folgenden Überlegungen.

könnte jetzt mit der erhaltenen Elektronenfunktion das Kernpotential in (45) zu berechnen versuchen, dies ist aber praktisch viel zu kompliziert.

Die betrachtete Näherung ist bis zu einem Stadium durchgeführt, das klassisch der Vorstellung ruhender Kerne entspricht. Deswegen hat man auch noch keine Eigenwertgleichung für die Kernbewegung. Quantenmechanisch erhält man aber eine Abweichung der Elektronenpotentiale von ihrem klassischen Wert, die durch die Verschmierung der Kerne zustande kommt. Dies läßt sich so deuten, daß es quantenmechanisch eine Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen gibt, die klassisch kein Analogon besitzt.

Herrn Professor Dr. A. HAUG danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine klärenden Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Kern-Isomerie bei In^{116}

Von

P.H. HECKMANN, K. GUBERNATOR, J. PÖYHÖNEN*
und A. FLAMMERSFELD

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. April 1961)

The short lived indium isomer produced by thermal neutron capture is confirmed to be In^{116} . A new determination of half-life and γ energy yields $T_{1/2} = (2.17 \pm 0.07)$ sec and $E_\gamma = (164 \pm 1)$ keV. From measurement of the K shell conversion coefficient follows that the multipolarity of the transition is $E 3$, leading to a spin and parity assignment of 8^- for the isomeric level.

1. Einleitung

Das natürliche Isotopengemisch des Indiums besteht aus ^{113}In (4,3 %) und ^{115}In (95,7 %). Bestrahlt man In mit langsamen Neutronen, so entstehen $\text{In}^{114\text{m}}$ ($T_{1/2} = 50$ d), $\text{In}^{116\text{m}}$ ($T_{1/2} = 55$ min)¹, In^{116} ($T_{1/2} = 14$ sec)² und eine weitere Aktivität, deren Halbwertszeit in der Literatur mit etwa 2,5 sec^{3,4,5} angegeben wird. Diese Aktivität wird von den meisten Autoren^{3,4,5} als ein weiteres Isomer von In^{116} angesehen, eine Zuordnung zu In^{114} wurde von den betreffenden Autoren nicht aufrechterhalten^{4,6}. Die bei dem Zerfall des 2,5 sec-Körpers beobachtete γ -Strahlung wird einem isomeren Übergang in das Niveau des 55 min- $\text{In}^{116\text{m}}$ zugeschrieben; als Multipol-Ordnung wird $E 3$ ⁷ oder $M 3$ ⁴ angegeben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Angaben über Massenzuordnung, Halbwertszeit und γ -Energie des kurzlebigen Isomers nachzuprüfen und durch Messung des Konversionskoeffizienten eine eindeutige Aussage über den Multipolcharakter der Strahlung zu gewinnen.

* Beurlaubt vom Wihuri-Laboratorium für Physik, Universität Turku, Finnland.

¹ CAPRON, P.C., et A. VAN DER STRICHT: Ann. Soc. Sci. Bruxelles I **71**, 204 (1957).

² DUCAT, A., and R.H. THOMAS: Nuclear Phys. **15**, 525 (1960).

³ CAMPBELL, E.C., and J.H. KAHN: ORNL-865 (1950); — ORNL-1089 (1951).

⁴ FETTWEIS, P.F.: Bull. Soc. Belge Phys. II **1**, 17 (1960); — Proc. Intern. Conference Nucl. Structure Kingston (Canada), Amsterdam 1960, S. 606.

⁵ ALEXANDER, K.F., and V. BREDEL: Nuclear Phys. **17**, 153 (1960).

⁶ CAMPBELL, E.C., et P.F. FETTWEIS: Nuclear Phys. **13**, 92 (1959).

⁷ GOLDBABER, M., and A.W. SUNYAR: Phys. Rev. **83**, 906 (1951).

2. Apparatur

Die verwendeten Präparate waren meist Folien aus natürlichem Indium, die zwischen Kunststoff-Folien geklebt wurden, um die mechanische Festigkeit zu erhöhen. Sie wurden mit thermischen Neutronen des Göttinger Kaskadengenerators aktiviert und mit einer geeigneten Transportvorrichtung zu dem 10 m von der Neutronenquelle entfernten Meßplatz befördert. Die Messung konnte im Mittel etwa 2,5 sec nach dem Ende der Bestrahlung beginnen. Die γ -Strahlung wurde durch einen NaJ-Kristall mit Photomultiplier registriert; die verstärkten Impulse wurden entweder einem elektronischen Zähler mit oder ohne vorgeschaltetem Einkanal-Diskriminator oder einem 256 Kanal-Diskriminator zugeführt.

3. Zuordnung zum In^{116} und Halbwertszeit

5 mg angereichertes In^{115} * wurden 5 sec lang mit thermischen Neutronen bestrahlt und das zeitliche Abklingen der hierbei auftretenden γ -Aktivität von etwa 2,5 sec Halbwertszeit mit einem auf den Energiebereich von etwa 100 bis 180 keV eingestellten Einkanaldiskriminator und nachgeschaltetem elektronischen Zähler beobachtet. Die kurzlebige γ -Aktivität trat mit der gleichen Stärke auf wie bei mehreren zum Vergleich bestrahlten ebenfalls 5 mg enthaltenden Präparaten aus natürlichem Indium. Das angereicherte Präparat enthielt laut Angabe des Herstellers nur $(0,2 \pm 0,1)\%$ In^{113} , also etwa um den Faktor 20 weniger als das natürliche Indium. Ferner zeigten Kontrollmessungen, daß die kurzlebige Aktivität mit schnellen Neutronen nicht angeregt werden kann; sie muß daher aus In^{115} durch Neutroneneinfang entstehen. Somit folgt, daß die beobachtete γ -Aktivität von einem zum In^{116} isomeren Kern stammt. Er soll im folgenden mit In^{116m_1} bezeichnet werden zum Unterschied von In^{116m_1} ($T_{\frac{1}{2}} = 55$ min) und In^{116} ($T_{\frac{1}{2}} = 14$ sec). Um die Halbwertszeit des In^{116m_1} genauer zu messen, wurden etwas größere Präparate (Folien von 10 bis 20 mg natürlichen Indiums) benutzt. Über den NaJ-Kristall wurde eine Beryllium-Platte (Dicke 9 mm) gelegt, um die β -Strahlung des In^{116} ($E_{\beta\text{max}} \approx 3,3$ MeV) und des In^{116m_1} ($E_{\beta\text{max}} \approx 1$ MeV) zu absorbieren. Der Einkanaldiskriminator wurde wieder auf etwa 100 bis 180 keV eingestellt. Der elektronische Zähler wurde mit einer automatischen Kamera alle 0,5 sec fotografiert, nach etwa 50 sec wurde die Kamera abgeschaltet und der langlebige Untergrund noch etwa 20 min lang gemessen. Trotz der kurzen Bestrahlungsdauer (5 sec) und des Berylliumabsorbers traten sowohl In^{116m_1} wie In^{116} deutlich als Untergrund in Erscheinung. Nach sorgfältiger Subtraktion des Untergrundes unter Verwendung der bekannten

* Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England.

Halbwertszeiten konnte der zeitliche Abfall von $\text{In}^{116\text{m}_2}$ über etwa sechs Halbwertszeiten verfolgt werden; als gewichtetes Mittel mehrerer Messungen ergab sich

$$T_{\frac{1}{2}} = (2,17 \pm 0,07) \text{ sec.}$$

Zur Kontrolle wurde die Messung noch mit einer etwas veränderten Versuchsanordnung wiederholt: die Impulse wurden über einen Verstärker und schnellen Diskriminator direkt einem elektronischen Zähler zugeführt, dessen zeitliches Auflösungsvermögen so gut war, daß nicht auf Zählverluste korrigiert zu werden brauchte. Es wurden jetzt alle γ -Quanten mit Energien oberhalb etwa 60 keV registriert. Die sich hierbei ergebende Halbwertszeit von 2,15 sec stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der anderen Messungen überein; sie wurde bei der oben erwähnten Mittelung bereits mit berücksichtigt.

Die hier gemessene Halbwertszeit ist deutlich kleiner als der von anderen Autoren³⁻⁶ angegebene Wert von etwa 2,5 sec. Der vorliegende Wert von 2,17 sec scheint uns jedoch zuverlässig, da hier die Aktivität über sechs Halbwertszeiten verfolgt werden konnte und besondere Sorgfalt auf die Berücksichtigung des langlebigen Untergrundes verwendet wurde.

4. Energie der γ -Strahlung und Konversionskoeffizient

Das γ -Spektrum von $\text{In}^{116\text{m}_2}$ (Fig. 1) zeigt neben der charakteristischen K -Strahlung des Indiums von $\overline{E}_K = 24,7$ keV eine einzelne intensive γ -Linie, für deren Energie von CAMPBELL und KAHN³ 153 keV, von CAMPBELL und FETTWEIS^{4,6} 150 keV und von ALEXANDER und BREDEL⁵ (160 ± 8) keV angegeben werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die γ -Linie des $\text{In}^{116\text{m}_2}$ unter Verwendung des 256 Kanal-Diskriminators mit NaJ-Kristallen verschiedener Größe und mit verschiedenen Photomultipliern und Vorverstärkern gemessen. Als Eichpräparate dienten Hg^{203} ($E_\gamma = 278,3$ keV, $\overline{E}_K = 74,6$ keV), Dy^{165} ($E_\gamma = 94,8$ keV, $\overline{E}_K = 48,6$ keV), $\text{In}^{114\text{m}}$ ($E_\gamma = 191$ keV), Am^{241} ($E_\gamma = 59,6$ keV) und W^{187} ($E_\gamma = 134$ keV). Das Ergebnis mehrerer unabhängiger Messungen, bei denen verschiedene Kombinationen der Eichpräparate benutzt wurden, ist

$$E_\gamma(\text{In}^{116\text{m}_2}) = (164 \pm 1) \text{ keV.}$$

Die Einzelergebnisse streuten zwischen 163,0 und 165,7 keV. Das vorliegende Resultat stimmt mit dem Wert von ALEXANDER und BREDEL⁵ gut überein, dagegen nicht mit den anderen bei 150 keV liegenden Werten^{3,4,6}; der Grund hierfür ist unbekannt. — Es wurde auch untersucht, ob $\text{In}^{116\text{m}_2}$ γ -Quanten noch höherer Energie aussendet; das Spektrum bei Energien bis etwa 3 MeV zeigte aber nur die bekannten vom

$\text{In}^{116\text{m}}$ -Untergrund stammenden Linien, ein möglicher Beitrag des $\text{In}^{116\text{m}}$ hierzu dürfte kleiner als etwa 0,4% der Intensität des isomeren Überganges von 164 keV sein.

Der Konversionskoeffizient α_K der K -Schale wurde durch Intensitätsvergleich der 164 keV- γ -Strahlung und der K -Röntgenstrahlung bestimmt. Hierzu wurde ein NaJ-Kristall mit 3,81 cm Durchmesser und 1,27 cm Dicke benutzt, der oben durch ein $15\text{ }\mu$ dickes Aluminiumfenster abgeschlossen war. Das Präparat wurde bei der Messung jeweils

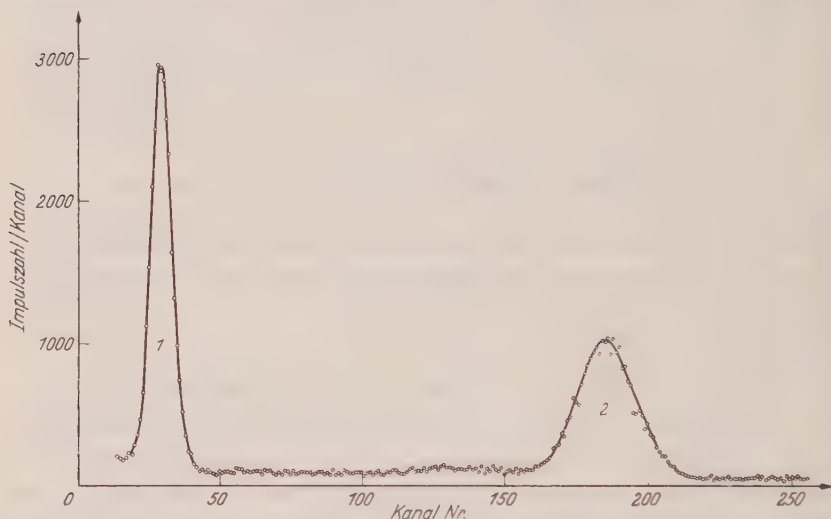


Fig. 1. γ -Spektrum von $\text{In}^{116\text{m}}$, gemessen mit NaJ-Fensterkristall und 256 Kanal-Diskriminator. Raumwinkel etwa 1% von 4π . Der Energienullpunkt fällt nicht mit dem Kanal 0 zusammen. 1 K -Röntgenstrahlung (24,7 keV), 2 γ -Strahlung (164 keV). Impulse unterhalb Kanal 14 wurden unterdrückt

auf eine 6 cm über der Kristalloberfläche angebrachte dünne Hostaphan-Folie gelegt; ein Plexiglasring sorgte für Zentrierung. Etwa 1 cm über dem Kristall befand sich eine 3,5 mm dicke Bleiblenne mit einer Öffnung von 2 cm Durchmesser. Die Anordnung bewirkt, daß die γ -Quanten nahezu parallel auf den Kristall fallen, und daß Randeffekte vermieden werden. Für die K -Strahlung von 24,7 keV ist die Ansprechwahrscheinlichkeit des Kristalls 100%; für die 164 keV- γ -Strahlung wurde für diese Anordnung eine Gesamt-Ansprechwahrscheinlichkeit von 88,6% berechnet.

Der bereits erwähnte Beryllium-Absorber wurde bei diesen Messungen nicht benutzt, da die 24,7 keV-Röntgenstrahlung in einer 9 mm starken Be-Schicht schon merklich absorbiert wird und dieser Absorptionsverlust nur ungenau berechnet werden kann. Durch das Fehlen des Absorbers ist zwar der von den Elektronen des In^{116} hervorgerufene Untergrund etwas größer, aber wegen der hohen Maximalenergie des

β -Spektrums (3,3 MeV) und der kurzen Bestrahlungsdauer (4 sec) immer noch so klein, daß er nicht stört. Als Präparate dienten kreisförmige Indium-Folien von 15 mm Durchmesser und einer Massenbeladung von etwa 11 mg/cm^2 . Die Verluste an 24,7 keV-Strahlung in diesen Präparaten durch Selbstabsorption wurden zu $(6 \pm 1)\%$ berechnet. Es wurden sieben Präparate benutzt, die nacheinander bestrahlt und gemessen wurden, damit sich der langlebige Untergrund nicht zu sehr anreicherte. Die Resultate der einzelnen Messungen wurden im 256 Kanal-Diskriminator aufsummiert. Insgesamt bestand eine Meßreihe aus etwa 20 Bestrahlungen; dies reichte aus, um eine brauchbare Statistik zu bekommen. — Das Ergebnis einer solchen Meßreihe zeigt Fig. 1. Das Verhältnis der Fläche F_1 der K -Röntgenlinie zur Fläche F_2 der γ -Linie ergab sich aus mehreren Meßreihen zu

$$F_1/F_2 = 1,19 \pm 0,03.$$

Das Verhältnis von Photolinien-Ansprechwahrscheinlichkeit zur Gesamt-Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ-Kristalls für $E_\gamma = 164 \text{ keV}$ in der benutzten Anordnung wurde durch Messung und Subtraktion des 55 min- und des 14 sec-Untergrundes zu $0,84 \pm 0,06$ bestimmt. Der Fehler entsteht zu einem großen Teil durch die notwendige Extrapolation des Compton-Kontinuums zu kleineren Energien, was wegen der darübergelagerten Röntgenlinie nur ungenau möglich ist. Die K -Fluoreszenzausbeute für Indium beträgt⁸

$$\omega_K = 0,828 \pm 0,006.$$

Zur Berechnung von α_K wurden als weitere Korrekturen noch die Absorptionsverluste in den Plastikfolien und in der Aluminiumfolie berücksichtigt. Das Endergebnis lautet

$$\alpha_K = 1,15 \pm 0,09.$$

Tabelle. Vergleich des gemessenen Konversionskoeffizienten mit den berechneten Werten von ROSE für $E_\gamma = (164 \pm 1) \text{ keV}$

Messung	Rechnung				
	$E 2$	$M 2$	$E 3$	$M 3$	$E 4$
$\alpha_K \quad 1,15 \pm 0,09$	0,215	0,74	$1,05 \pm 0,03$	4,2	4,9

Aus dem Vergleich mit den theoretisch errechneten Konversionskoeffizienten⁹ (Tabelle) folgt eindeutig, daß es sich um einen $E 3$ -Übergang handeln muß.

⁸ HAGEDOORN, H., and A.H. WAPSTRA: Nuclear Phys. **15**, 146 (1960).

⁹ ROSE, M.E.: Internal Conversion Coefficients, Amsterdam, 1958.

5. Niveauschema

$\text{In}^{116\text{m}_1}$ zerfällt durch isomeren Übergang in das 5^+ -Niveau $\text{In}^{116\text{m}_2}$. Diese Tatsache wurde durch ein besonderes Experiment noch einmal überprüft. Eine 1 sec lang mit thermischen Neutronen bestrahlte Indiumfolie wurde mit Hilfe einer verbesserten Transportvorrichtung innerhalb von weniger als 0,5 sec zu einem Szintillationszähler befördert,

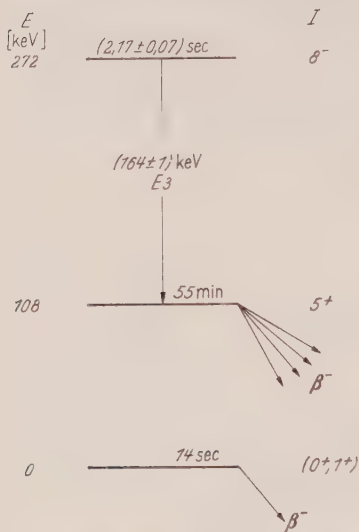


Fig. 2. Niveauschema von In^{116} . Vom Grundniveau und vom 5^+ -Niveau aus finden β -Übergänge zum Sn^{116} statt

$\text{In}^{116\text{m}_1}$ (55 min) den ersten angeregten Zustand, der nach neueren Messungen¹⁰ des γ -Spektrums von $\text{In}^{116\text{m}_1}$ etwa 108 keV über dem Grundzustand liegt. Da Spin und Parität von $\text{In}^{116\text{m}_1}$ mit 5^+ auf Grund von direkten Messungen festliegen, folgt aus dem E_3 -Charakter des isomeren Überganges 8 für $\text{In}^{116\text{m}_2}$. Bis auf die negative Parität des zweiten angeregten Zustandes stimmt diese Niveaufolge mit der von FETTWEIS⁴ angegebenen überein*.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und dem Niedersächsischen Kultusministerium danken wir für zusätzliche Mittel. Einer von uns (J. P.) dankt International Atomic Energy Agency für ein Stipendium.

* Wie uns Herr P. FETTWEIS kürzlich mitteilte, hat er inzwischen ebenfalls den E_3 -Charakter des isomeren Überganges nachgewiesen.

¹⁰ COLARD, J., P. GEPTS, L. GRENACS, A. JONES et P. LIPNIK: J. Phys. Radium **21**, 863 (1960).

der aus einem Anthrazenkristall mit Photomultiplier, schnellem Diskriminator und Zähler mit automatischer Kamera bestand. Der Diskriminator wurde so eingestellt, daß nur Elektronen mit Energien größer als etwa 1 MeV gezählt wurden, d.h. β -Strahlung des 14 sec-Niveaus In^{116} . Wenn der 2,17 sec-Isomerenübergang zu diesem Niveau erfolgt, so muß die Aktivität der energiereichen β -Strahlung in den ersten Sekunden ansteigen. Dies wurde nicht beobachtet, sondern sofort nach dem Eintreffen des Präparats am Kristall fiel die Aktivität mit 14 sec Halbwertszeit ab.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ergibt sich für In^{116} nunmehr das in Fig. 2 dargestellte Niveauschema. Der 14 sec-Körper bildet den Grundzustand von In^{116} ,

Department of Physics, Annamalai University, Annamalainagar, South India

Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part I (Liquids)

By

K. VENKATESWARLU and K. RAMASWAMY

(Received November 9, 1960)

The influence of temperature on the intensities of Raman lines in some polar and nonpolar liquids has been investigated and certain conclusions regarding the temperature dependence of the intensities of the Raman lines have been arrived at.

1. Survey of the earlier work

According to PLACZECK's theory¹ the intensity of the Stokes lines and anti Stokes lines of frequency shift ν_j should increase with temperature in accordance with the relations

$$I_{\nu-\nu_j} = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\nu - \nu_j)^4 \{4A_{ij}^2 - 7B_{ij}\} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{KT}}} \dots, \quad (1)$$

$$I_{\nu+\nu_j} = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\nu + \nu_j)^4 \{4A_{ij}^2 - 7B_{ij}\} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_j}{KT}} - 1} \dots \quad (2)$$

respectively, where A_{ij} , B_{ij} are the invariants of the symmetric tensor.

LANDSBERG and MALDELSTAM², investigating the intensities of the Raman lines in quartz between 22° and 537° C, found that the intensity of the lines at the higher temperature was 1.29 times that at lower temperature. The investigations by NEY³ on quartz, and ORNSTEIN and went⁴ on quartz and calcite, showed that the lines decrease in intensity with increase of temperature. VENKATESWARLU^{5,6} studied the effect of temperature on the intensities of Raman lines in quartz, sodium nitrate, mercuric chloride and calcite upto 493° K and found that there is a considerable decrease in the intensity of Stokes lines while the anti-Stokes increase in intensity with temperature.

¹ PLACZECK, G.: Z. Physik **70**, 84 (1937).

² LANDSBERG, G., u. L. MANDELSTAM: Z. Physik **60**, 346 (1930).

³ NEY, M.I.: Z. Physik **68**, 554 (1931).

⁴ ORNSTEIN, L.S., and J.J. WENT: Physica, Haag **2**, 503 (1935).

⁵ VENKATESWARLU, K.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **14**, 529 (1941).

⁶ VENKATESWARLU, K.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **16**, 45 (1942).

The validity of the equations (1) and (2) in the case of liquids was tested by ANANTHAKRISHNAN⁷. His investigations on the intensities of the Raman lines of CCl_4 between 25° and 200°C showed that there was not change in the intensity of the Raman lines. He discussed the various changes like the broadening and the change of frequency which are observed with the increase of temperature, as well as the difficulties which are experienced in making the experimental conditions identical at both the higher and the lower temperatures.

Because of the variation in the refractive index with temperature, there will be different amounts of refraction of scattered light as it emerges from the Raman tube and in consequence the effective volume of the scattering liquid will be different. For a source of refractive index μ , the light flux is less by a factor $1/\mu^2$. Hence in order to obtain the ratio of the true Raman intensity the observed ratio must be multiplied by μ_T^2/μ_{30}^2 where μ_T is the refractive index at the higher temperature and μ_{30} at the room temperature. This correction, which has been suggested by WOODWARD and GEORGE⁸, has been applied for all the cases in the present investigation.

SIRKAR and SANYAL⁹ studied the influence of temperature on the intensities of Raman lines of benzyl alcohol, benzoyl chloride and benzylamine. According to them, the intensity of the Raman lines at 610 , 794 and 1000 cm^{-1} of benzyl alcohol 1003 cm^{-1} of benzoyl chloride increases with the increase of temperature and the increase observed is in agreement with PLACZEK's theory. In the case of lines at 1001 and 3055 cm^{-1} of benzylamine the intensity is slightly lower than the calculated value.

A systematic investigation of the variation of the intensity of the Raman lines in liquids with temperature was carried out by VENKATESWARLU^{10,11}. He determined the peak intensities of the various prominent lines in CCl_4 , C_6H_6 ; *n*-butyl alcohol and chlorobenzene below their boiling points; and also of CCl_4 and C_6H_6 much above their boiling points where he has compared the integrated intensities. His conclusions can be summarised as under:

1. The Stokes lines decrease in intensity with increase of temperature, excepting 215 cm^{-1} line in CCl_4 .
2. The anti-Stokes lines increase in intensity with increase of temperature but not to the expected extent.

⁷ ANANTHAKRISHNAN, R.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **7**, 196 (1938).

⁸ WOODWARD, L.A., and GEORGE: Nature, Lond. **167**, 193 (1951).

⁹ SIRKAR, S.C., and S.B. SANYAL: Indian. Phys. **17**, 309 (1944).

¹⁰ VENKATESWARLU, K.: Proc. Ind. Acad. Sci. **19**, 111 (1944).

¹¹ VENKATESWARLU, K.: Proc. Ind. Acad. Sci. **21**, 25 (1945).

3. The ratio of the intensities of the Stokes to the anti-Stokes lines at various temperatures, however, is in good agreement with the expected results. VENKATESWARLU explained the departure of the observed results from the PLACZEK's theory as probably due to the TAYLOR's expansion of the polarisability factor not being valid at higher temperatures.

FISHKOVA¹² investigated the intensities of the Stokes Raman lines of CCl_4 , C_6H_6 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ using photoelectric detection and found that the integrated intensities for each line decreases with increase of temperature in the range -20 to 74°C . This result has been explained on the basis of molecular interactions.

BOBOVICH and ARKHIPENKO¹³ studied the intensities of the various Raman lines in CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, o, m, p, nitrotoluene (the latter dissolved in CCl_4 and also as solid) between 25 and 52°C . The observed decrease of intensity in some liquids and solutions has been attributed by these authors to a certain degree of order in the liquid state.

BERNSTEIN and ALLEN¹⁴ have discussed the effect of temperature on the intensities of Raman lines, and found that there is appreciable temperature effect by way of decreasing the intensity in the polar molecules while the nonpolar liquids show increase intensity. They attribute this to the different intermolecular interactions at the temperatures used.

REA¹⁵ has pointed out that the difference between the theoretical and the experimental values may be attributed to the anharmonicity of vibrations. He has also shown that the intensity of the line will be approximately proportional to $1 - e^{\frac{-h\nu}{KT}}$ if we take the anharmonicity factor into account.

From the above review it is clear that the results obtained by different workers are at variance with each other and so it was thought desirable to take up this investigation on a more extensive and intensive scale.

2. Experimental

The apparatus used is the E 612 Hilger Spectrograph of large light gathering power. The liquids were heated by means of an electric heater specially constructed for the purpose. The temperature was measured by means of the mercury thermometer placed in contact with the tube. A set of graded intensity marks is also recorded on the same plate and the intensity estimates were made using the Moll Microphotometer.

¹² FISHKOVA, L.M.: Dokl. Acad. Nauk. SSSR. **75**, 523 (1950).

¹³ BOBOVISICH, YA. S., i D.K. ARKHIPENKO: Dokl. Akad. Nauk **86**, 247 (1952).

¹⁴ BERNSTEIN, H. J., and G. J. ALLEN: Opt. Soc. Amer. **47**, 237 (1955).

¹⁵ REA, D.G.: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 90 (1959).

3. Results and Discussion

The liquids studied in the present investigation are, cyclohexane, toluene, tetrachloroethylene, chlorobenzene and o-chlorophenol. The following Tables contain the ratio of the intensities of the Raman lines

Table 1. *Cyclohexane*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
802	303	1.00	1.00	2850	303	1.00	1.00
	333	1.00	1.01		333	1.13	1.00
1028	303	1.00	1.00	2920	303	1.00	1.00
	333	1.10	1.01		333	1.15	1.00
1344	303	1.00	1.00	2935	303	1.00	1.00
	333	1.00	1.00		333	1.15	1.00
1443	303	1.00	1.00				
	333	1.00	1.00				

Table 2. *Toluene*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
217	303	1.00	1.00	1154	303	1.00	1.00
	340	1.06	1.07		340	1.10	1.00
	365	1.10	1.12		365	1.10	1.00
521	303	1.00	1.00	1209	303	1.00	1.00
	340	1.12	1.03		340	1.11	1.00
	365	1.16	1.05		365	1.11	1.00
622	303	1.00	1.00	1274	303	1.00	1.00
	340	1.05	1.02		340	1.06	1.00
	365	1.10	1.04		365	1.06	1.00
785	303	1.00	1.00	1378	303	1.00	1.00
	340	1.04	1.01		340	1.00	1.00
	365	1.04	1.02		365	1.00	1.00
1002	303	1.00	1.00	1584	303	1.00	1.00
	340	1.05	1.01		340	1.10	1.00
	365	1.15	1.01		365	1.10	1.00
1030	303	1.00	1.00				
	340	1.07	1.01				
	365	1.20	1.01				

at the higher temperature to that at the room temperature along with the values calculated on the basis of PLACZEK's expression. As there is no variation in the breadth character of the lines at different temperatures, only peak intensities are estimated.

From Tables 1 to 5, it is seen that the nonpolar liquids cyclohexane and toluene show an increase in intensity with increase of temperature.

Table 3. *Tetrachloroethylene*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
236	303	1.00	1.00	509	303	1.00	1.00
	373	0.66	1.11		373	0.74	1.06
446	303	1.00	1.00	1571	303	1.00	1.00
	373	0.62	1.07		373	0.62	1.00

Table 4. *Chlorobenzene*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
200	303	1.00	1.00	1020	303	1.00	1.00
	348	1.10	1.08		348	1.00	1.01
	383	1.20	1.16		383	1.10	1.01
420	303	1.00	1.00	1086	303	1.00	1.00
	348	1.02	1.05		348	1.00	1.00
	383	1.04	1.09		383	1.00	1.00
612	303	1.00	1.00	1286	303	1.00	1.00
	348	1.00	1.02		348	1.00	1.00
	383	1.05	1.04		383	1.00	1.00
700	303	1.00	1.00	1580	303	1.00	1.00
	348	1.10	1.02		348	1.00	1.00
	383	1.20	1.03		383	1.00	1.00
1000	303	1.00	1.00				
	348	1.00	1.01				
	383	1.10	1.01				

Table 5. *o-chlorophenol*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
176	303	1.00	1.00	1026	303	1.00	1.00
	355	1.30	1.10		355	1.08	1.01
	391	1.50	1.18		391	1.20	1.01
268	303	1.00	1.00	1155	303	1.00	1.00
	355	1.40	1.08		355	1.00	1.00
	391	1.80	1.14		391	1.30	1.01
380	303	1.00	1.00	1250	303	1.00	1.00
	355	1.00	1.01		355	1.00	1.00
	391	1.30	1.10		391	1.20	1.01
562	303	1.00	1.00	1292	303	1.00	1.00
	355	1.04	1.03		355	1.13	1.00
	391	—	—		391	1.19	1.01
680	303	1.00	1.00	1586	303	1.00	1.00
	355	1.09	1.02		355	1.11	1.00
	391	1.09	1.05		391	1.40	1.00
830	303	1.00	1.00				
	355	1.20	1.01				
	391	1.30	1.02				

This observation is in conformity with the results obtained by BERNSTEIN and ALLEN in nonpolar liquids. The increase, in general, is greater than that expected from PLACZEK's theory. But the nonpolar tetrachloroethylene shows a decrease in intensity with increase of temperature.

The polar liquids chlorobenzene and o-chlorophenol also shows an increase in intensity with increase of temperature. Here also the increase is found to be greater than that expected from theory.

From these observations the following general conclusions can be arrived at:

1. The temperature dependence of the liquids is not influenced by the polarity of the substances. This conclusion is in agreement with that obtained by FISHKOVA, BAZHULIN and SOKOLOVSKAYA¹⁶.

2. The influence of temperature is found to be different for different characteristic vibrational frequencies. So the effect of temperature on the nature of the vibrations also plays an important part and should be taken into account while explaining the temperature dependence of the intensities of the lines.

One of the authors (K. R.) is thankful to the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India, for the award of a Junior Research Fellowship.

¹⁶ BAZHULIN, P. A., i A. I. SOKOLOVSKAYA: *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz.*, **22**, 1068 (1958).

Department of Physics, Annamalai University, Annamalainagar, South India

Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part II (Associative Liquids and Molten Substances)

By

K. VENKATESWARLU and K. RAMASWAMY

(Received November 9, 1960)

The influence of temperature on the intensities of Raman lines in some associative liquids and molten substances has been studied and the observed temperature dependence on the intensities has been explained on the basis of the intermolecular interactions.

1. Introduction

In part I of the series¹, it was shown from the study of the influence of temperature on some liquids that the effect of temperature is independent of the polarity of the substances and that the temperature dependence is different for different vibrational frequencies. In this investigation, the influence of temperature on the intensities of the Raman lines of some associative liquids and molten substances has been studied.

2. Experimental

The experimental technique is the same as that described previously.

3. Results and Discussion

Tables 1 to 9 contain the ratio of the intensities of the Raman lines at the higher temperature to that at the room temperature along with the values calculated on the basis of PLACZEK's expression.

Table 1. *o*-cresol

Frequency cm ⁻¹	Temperature °K	I_T I_{303} Obs.	I_T I_{303} Calc.
745	303	1.00	1.00
	438	0.82	1.05
1041	303	1.00	1.00
	438	0.83	1.02
1155	303	1.00	1.00
	438	0.97	1.01
1253	303	1.00	1.00
	438	0.80	1.00
1600	303	1.00	1.00
	438	0.90	1.00

Table 2. *m*-cresol

Frequency cm ⁻¹	Temperature K	I_T I_{303} Obs.	I_T I_{303} Calc.
733	303	1.00	1.00
	448	0.50	1.05
1002	303	1.00	1.00
	448	0.69	1.03
1166	303	1.00	1.00
	448	0.93	1.01
1275	303	1.00	1.00
	448	0.61	1.00
1614	303	1.00	1.00
	448	0.65	1.00

¹ VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY: Part 1 of the series.

Table 3. *Benzyl alcohol*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
612	303	1.00	1.00	2930	303	1.00	1.00
	378	0.65	1.05		378	0.62	1.00
	428	—	1.08		428	—	1.00
1000	303	1.00	1.00	3060	303	1.00	1.00
	378	0.85	1.01		378	0.74	1.00
	428	0.59	1.02		428	0.37	1.00
1020	303	1.00	1.00	1598	303	1.00	1.00
	378	0.81	1.00		378	0.65	1.00
	428	0.42	1.01		428	0.60	1.00

Table 4. *Cyclohexanol*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
1176	303	1.00	1.00	1263	303	1.00	1.00
	368	0.78	1.01		368	0.91	1.00
	438	0.58	1.01		438	0.69	1.00

Table 5. *Acetophenone*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{303}}$ Calc.
618	303	1.00	1.00	1226	303	1.00	1.00
	408	0.93	1.06		408	0.95	1.01
729	303	1.00	1.00	1258	303	1.00	1.00
	408	0.95	1.04		408	0.88	1.01
989	303	1.00	1.00	1600	303	1.00	1.00
	408	0.95	1.02		408	0.97	1.00
1060	303	1.00	1.00	1680	303	1.00	1.00
	408	0.93	1.01		408	0.93	1.00
1140	303	1.00	1.00				
	408	1.00	1.01				

From the results given in the above Tables, it is observed that there is a decrease in intensity of the lines with increase of temperature.

In benzyl alcohol, a decrease in intensity has been observed for the lines at 612, 794 and 1000 cm⁻¹ whereas SIRKAR and SANYAL² have reported an increase for the same. The band at 1150 cm⁻¹ in the alcohols, which may be attributed to the O—H deformation mode shows a diminution in intensity with increase of temperature. This observation is in agreement with that made in infrared studies.

The effect of temperature on the molten substances shows that these substances also behave in the same way as the ordinary associative

² SIRKAR, S. C., and S. B. SANYAL: Indian J. Phys. **17**, 309 (1944).

Table 6. *Benzophenone*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{358}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{358}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{358}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{358}}$ Calc.
652	358	1.00	1.00	1275	358	1.00	1.00
	418	0.94	1.04		418	0.76	1.00
	458	—	1.06		458	—	1.00
1000	358	1.00	1.00	1596	358	1.00	1.00
	418	0.90	1.01		418	1.04	1.00
	458	0.86	1.02		458	0.97	1.01
1025	358	1.00	1.00	1660	358	1.00	1.00
	418	0.90	1.01		418	1.08	1.00
	458	0.75	1.02		458	1.15	1.00
1148	358	1.00	1.00				
	418	0.96	1.01				
	458	0.81	1.01				

Table 7. *p-dichlorobenzene*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{363}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{363}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{363}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{363}}$ Calc.
332	363	1.00	1.00	3074	363	1.00	1.00
	396	0.87	1.04		396	0.78	1.00
	421	0.85	1.08		421	0.79	1.00
747	363	1.00	1.00	1574	363	1.00	1.00
	396	0.79	1.02		396	0.79	1.00
	421	0.79	1.03		421	0.85	1.00
1108	363	1.00	1.00				
	396	0.66	1.01				
	421	0.75	1.01				

liquids. The line at 1660 cm⁻¹ in benzophenone, which may be attributed to the C=O stretching vibration shows an increase in intensity with increase of temperature. This is the only frequency showing an increase in intensity with temperature while all the rest have shown a decrease.

The observed deviation from PLACZEK's theory may be brought about by intermolecular interactions which are specific for the condensed state like liquids. Even though the mechanism of the influence of the molecular forces is not clear, it is possible to explain the observed results qualitatively as follows:

According to the theory, the temperature dependence of the liquids is mainly determined by the exponential term $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, which plays a small role at high frequencies and hence any temperature dependence of the intensity of the intramolecular vibration must be connected with the intermolecular interactions.

Table 8. *Coumarin*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{379}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{379}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{379}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{379}}$ Calc.
468	379	1.00	1.00	1328	379	1.00	1.00
	424	0.75	1.04		424	1.10	1.01
	491	0.58	1.11		491	0.88	1.02
780	379	1.00	1.00	1486	379	1.00	1.00
	424	0.88	1.02		424	1.00	1.00
	491	0.90	1.06		491	0.86	1.01
1066	379	1.00	1.00	1569	379	1.00	1.00
	424	0.62	1.01		424	0.98	1.00
	491	0.65	1.03		491	0.66	1.01
1158	379	1.00	1.00	1610	379	1.00	1.00
	424	0.95	1.01		424	1.02	1.00
	491	0.84	1.02		491	0.66	1.00
1178	379	1.00	1.00	1708	379	1.00	1.00
	424	1.04	1.01		424	0.91	1.00
	491	0.87	1.02		491	0.82	1.00
1228	379	1.00	1.00				
	424	1.01	1.01				
	491	0.83	1.02				

Table 9. *Biphenyl*

Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{383}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{383}}$ Calc.	Fre- quency cm ⁻¹	Temperature °K	$\frac{I_T}{I_{383}}$ Obs.	$\frac{I_T}{I_{383}}$ Calc.
1003	383	1.00	1.00	1590	383	1.00	1.00
	424	0.70	1.01		424	0.90	1.00
	473	0.65	1.02		473	0.90	1.00
1283	383	1.00	1.00				
	424	0.86	1.00				
	473	0.86	1.00				

The liquids and the molten substances studied in the present investigation, exhibit the property of association. So the main inter-molecular forces in these liquids and molten substances are the forces brought about by association. At higher temperatures the molecules (depolymerise) dissociate as a result of which (1) the mean distance between the molecules increases and (2) there is a change of life time of the molecule in the equilibrium state.

An increase in the mean distance between the neighbouring molecules in the liquids leads to a decrease in the overlapping of the electron clouds of the interacting molecules which will result in a decrease in the intensity. A decrease of life time of molecules in the equilibrium state also leads to the same result.

One of the authors, (K. R.) is thankful to the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India, for the award of a Junior Research Fellowship.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Zur Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Messungen beim Optischen Pumpen

Von

W. RAITH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. April 1961)

A simple method of measuring the degree of polarization achieved by optical pumping has been described recently for the case of sodium vapor, illuminated with the single circularly polarized D_1 line. The assumption had to be made, however, that the atomic absorption cross section Q , depending on the degree of polarization P and the frequency of light ν , may be approximated by

$$Q(P, \nu) = (1 - P) \cdot Q(P = 0, \nu).$$

The purpose of this paper is to discuss the qualification of this assumption. A theoretical analysis of the pumping process is tried, showing that the measured polarization corresponds in good approximation to the degree of the valence electron spin polarization. — For the case of weak absorption and equal intensity of the two hyperfine components of the D_1 line a diagramm is given, relating the measured polarization to the polarization of the nuclear spin.

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde ein Verfahren beschrieben, das die Bestimmung der Spin-Polarisation beim Optischen Pumpen mit der Natrium- D_1 -Linie aus Transparenz-Messungen ermöglicht. Dabei wird die mit dem Polarisationsgrad P verbundene Transparenz-Erhöhung durch eine Verkleinerung der Natrium-Atomdichte ohne Pumpprozeß simuliert; die zur Simulation notwendige relative Änderung der Atomdichte ist unmittelbar gleich dem Mittelwert von P über das ausgeleuchtete Dampfvolumen.

Die Bestimmung des Polarisationsgrades nach dem Transparenz-Verfahren beruht auf der Gültigkeit folgender ad hoc aufgestellter

¹ BOERSCH, H., W. RAITH u. M. REHMET: Z. Physik **163**, 197 (1961).

Beziehungen:

$$Q(P, \nu) = A(P) \cdot B(\nu), \quad (1)$$

$$A(P) = 1 - P \quad (2)$$

(Q = atomarer Absorptionsquerschnitt für $\sigma_{D_1}^r$ -Einstrahlung, ν = Lichtfrequenz).

Wenn im starken Magnetfeld der Kernspin entkoppelt ist, gilt dieser Ansatz exakt bei allen Alkali-Metallen*. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wieweit der Ansatz für die Hfs-Aufspaltung des Natrium-23 im schwachen Magnetfeld gerechtfertigt ist.

Im schwachen Magnetfeld gehören zu beiden kombinierenden Zuständen je acht Hfs-Zeeman-Terme (Kernspin $\vec{I} = \frac{3}{2} \hbar$, Gesamtspin-Quantenzahl $F = I \mp S = 1$ und 2, $M_F = -F \dots +F$). Es treten verschiedene Absorptions-Übergänge auf, deren Frequenzunterschiede nur dann vernachlässigt werden können, wenn sie klein sind gegenüber der Linienbreite. Für die Versuchsbedingungen beim Optischen Pumpen liegt die Doppler-Breite der Absorptionslinie ($\approx 1,5 \cdot 10^9$ Hz) nur in der gleichen Größenordnung wie die Hfs-Aufspaltung des Grundzustandes ($1,8 \cdot 10^9$ Hz), so daß zumindest zwei sich überlappende Absorptionslinien angesetzt werden müssen². Die Frequenzfunktion $B(\nu)$ beschreibt somit die Summe beider Hfs- D_1 -Linien, und der Produkt-Ansatz nach Gl. (1) ist nur dann zulässig, wenn die Gewichte, nach denen sich Q auf beide Linien verteilt, unabhängig sind vom Polarisationsgrad P . Ob diese Bedingung erfüllt ist, kann jedoch erst eine eingehende Untersuchung des Pumpprozesses zeigen.

* Die Abspaltung der Frequenzfunktion $B(\nu)$ nach Gl. (1) ist zulässig, weil nur eine einzige Anregungsmöglichkeit besteht:

$$n S_{\frac{1}{2}}(M = -\frac{1}{2}) \xrightarrow{\sigma^+} n P_{\frac{1}{2}}(M = +\frac{1}{2})$$

(M = Magnetische Quantenzahl). Der Elektronenspin-Polarisationsgrad P_S ist definiert durch

$$P_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(\vec{S}_i, \vec{B}) = \frac{N_+ - N_-}{N} = b_+ - b_-$$

[S = Elektronenspin; B = magnetische Induktion; N_{\pm} = Zahl der Atome im Zeeman-Term des Grundzustandes mit $M = \pm \frac{1}{2}$, ($N_+ + N_- = N$); $b_{\pm} = N_{\pm}/N$ = Besetzungswahrscheinlichkeit des Zeeman-Terms]. Für den relativen Absorptionsquerschnitt $A(P)$ gilt

$$A(P) = \frac{Q(P, \nu)}{B(\nu)} = 2b_+ - 1 - P_S$$

in Übereinstimmung mit Gl. (2).

² SEIWERT, R.: Ann. Phys. (6) **18**, 35 (1956).

Unter der Voraussetzung, daß

1. die eingestrahlte Intensität beider Hfs- D_1 -Linien gleich * und
2. die Absorption im Versuchsgefäß schwach ** ist,

geht in die zu messende Transparenz nur das Frequenzintegral von Q ein***. Der experimentell erhaltene Polarisationsgrad P_{exp} ist für diesen

* In der Natrium-Spektrallampe werden die beiden Hfs- D_1 -Linien im Intensitätsverhältnis 3:5 emittiert, aber durch die Absorption innerhalb der Lampe wird das Verhältnis verändert. HAWKINS³ bestimmte aus einer Lummer-Gehrke-Aufnahme die Halbwertsbreite der D_1 -Linie zu 10^{10} Hz bei praktisch konstanter Intensitätsverteilung im Frequenzgebiet der beiden Hfs-Absorptionslinien. Die im Zusammenhang mit der ersten Arbeit¹ gewonnenen Fabry-Perot-Aufnahmen vom Emissionsspektrum zweier Osram-Lampen (J. LEMMERICH, Diplomarbeit, TU Berlin 1961) zeigten im Zentrum der D_1 -Linie ein Intensitätsminimum (Frequenzabstand der Intensitätsmaxima 2,3 und $3,4 \cdot 10^9$ Hz. Weil sich die Hfs-Absorptionslinien stark überlappen², führt erst eine sehr starke Absorption zu merklich verschiedener Selbstumkehr beider Hfs-Emissionslinien, so daß auch im letzteren Fall noch in guter Näherung mit Intensitätsgleichheit der Linien gerechnet werden kann.

** Im Grenzfall schwacher Absorption ist der experimentell erreichbare Polarisationsgrad gleich einem Maximalwert P_{max} , der durch die Größe der Relaxationszeit und der eingestrahnten Intensität bestimmt ist¹. Wenn ein möglichst großer Polarisationsgrad erreicht werden soll, ist also in erster Linie der Fall schwacher Absorption von Interesse.

*** Die Transparenz

$$T(P) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(\nu) e^{-Q(P, \nu)NL} d\nu}{\int_0^\infty \varepsilon(\nu) d\nu}$$

$[\varepsilon(\nu) = \text{Spektralverteilung der Einstrahlung; } N = \text{Natrium-Atomdichte; } L = \text{Weglänge im Versuchsgefäß}]$ läßt sich im Fall schwacher Absorption

$$Q(P, \nu)NL \ll 1$$

vereinfacht darstellen:

$$T(P) \approx 1 - \frac{NL}{\int_0^\infty \varepsilon(\nu) d\nu} \int_0^\infty \varepsilon(\nu) Q(P, \nu) d\nu.$$

Der Absorptionsquerschnitt Q kann in zwei Summanden für die beiden Hfs-Linien Q_I , Q_{II} aufgespalten werden:

$$\int_0^\infty \varepsilon(\nu) Q(P, \nu) d\nu = \bar{\varepsilon}_I \cdot \int_0^\infty Q_I(P, \nu) d\nu + \bar{\varepsilon}_{II} \cdot \int_0^\infty Q_{II}(P, \nu) d\nu$$

$[\bar{\varepsilon}_I, \bar{\varepsilon}_{II} = \text{Effektivwert von } \varepsilon(\nu) \text{ für die Hfs-Linien I bzw. II}].$

Für die vorausgesetzte Intensitätsgleichheit $\bar{\varepsilon}_I = \bar{\varepsilon}_{II} = \bar{\varepsilon}$ gilt dann

$$T(P) \approx 1 - \frac{\bar{\varepsilon}}{\int_0^\infty \varepsilon(\nu) d\nu} NL \cdot \int_0^\infty Q(P, \nu) d\nu.$$

³ HAWKINS, W.B.: Thesis, Department of Physics, Princeton 1954; — Phys. Rev. **98**, 478 (1955).

Fall bestimmt durch

$$\int_0^{\infty} Q(P, \nu) d\nu = (1 - P_{\text{exp}}) \cdot \int_0^{\infty} B(\nu) d\nu. \quad (3)$$

Die theoretische Behandlung des Pumpprozesses ermöglicht einen Vergleich zwischen P_{exp} — definiert durch Gl. (3) — und den Polarisationsgraden für den Elektronenspin P_S und Kernspin P_I .

Die Theorie des Optischen Pumpens geht aus von einem System gekoppelter linearer Differentialgleichungen, das die zeitliche Änderung der Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten b_i aller acht Hfs-Zeeman-Terme des Grundzustandes ($i=1, 2, \dots, 8$) beschreibt. In das Gleichungssystem gehen die Wahrscheinlichkeiten für alle auftretenden Absorptions- und Reemissions-Übergänge ein, die aus der Theorie der Atomspektren⁴ bekannt sind, und die Depolarisations-Effekte, welche pauschal als gleichverteilt angesetzt und durch Einführung der Relaxationszeit τ berücksichtigt werden. In die Rechnung geht ferner die absolute Absorptions-Wahrscheinlichkeit für ein unpolarisiertes Atom β_0 (Photonen pro Zeiteinheit) ein, die der eingestrahnten Intensität proportional ist. — Im stationären Fall herrscht Gleichgewicht zwischen der polarisierenden Wirkung der Einstrahlung und der depolarisierenden Relaxation; bestimmend für die stationären Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten ist die „effektive Photonenzahl“ $k = \beta_0 \cdot \tau$. Von FRANZEN und EMSLIE⁵ ist für den speziellen Wert $k=400$ die vollständige Lösung elektronisch berechnet und für $k \gg 1$ die stationäre Lösung als Funktion von k in erster Näherung angegeben worden.

Hier wird die stationäre Lösung mit der unabhängigen Variablen k ohne Vernachlässigungen berechnet. Aus den Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten lassen sich dann P_{exp} , P_S und P_I als Funktionen von k darstellen und miteinander vergleichen. — Mit Hilfe der für den Fall schwacher Absorption gewonnenen Resultate werden anschließend die Abweichungen im Fall starker Absorption qualitativ diskutiert.

2. Einfluß des Puffergasdruckes auf den Pumpprozeß

Während der Verweilzeit im angeregten Zustand treten durch Wechselwirkung mit Puffergas-Atomen Übergänge zwischen den Hfs-Zeeman-Termen auf. Im schwachen Magnetfeld sind die Energiedifferenzen der Zeeman-Terme so klein gegenüber der kinetischen Energie der Stoßpartner, daß nach einem solchen Wechselwirkungs-Prozeß sich das Na-Atom mit gleicher Wahrscheinlichkeit in allen Termen des angeregten Zustandes befinden kann. Ein derartiger „Gleichverteilungs-Stoß“ hat zur Folge, daß durch die spontane Reemission auch alle

⁴ CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra. Cambridge: Cambridge University Press 1957.

⁵ FRANZEN, W., and A. G. EMSLIE: Phys. Rev. **108**, 1453 (1957).

Terme des Grundzustandes mit gleicher Wahrscheinlichkeit wiederbesetzt werden.

Zur theoretischen Erfassung des Pumpprozesses muß vorgegeben werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Absorptions-Reemissions-Vorgänge ($3S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3S_{\frac{1}{2}}$) durch einen Gleichverteilungs-Stoß (oder mehrere) im angeregten Zustand gestört werden. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch den Gleichverteilungsgrad G beschrieben:

$$G = \frac{\text{Zahl der Absorptions-Reemissions-Vorgänge, die durch Gleichverteilungsstöße gestört werden}}{\text{Gesamtzahl der Absorptions-Reemissions-Vorgänge}} \\ = 1 - e^{-Z_G \cdot \tau^*}$$

τ^* = Verweilzeit im angeregten Zustand, Z_G = mittlere Zahl der Gleichverteilungs-Stöße eines Na-Atoms mit Atomen des Puffergases pro Zeiteinheit].

Für Natrium-Dampf und Argon als Puffergas ist z.B. bei einer Temperatur von 150°C der Gleichverteilungsgrad als Funktion des Argon-Druckes p_A gegeben durch*:

$$G = 1 - e^{-0,73[\text{Torr}^{-1}] \cdot p_A}. \quad (4)$$

Die G -Funktion nach Gl. (4) ist in Fig. 1 dargestellt. Für dieses Beispiel können drei G -Bereiche wie folgt abgegrenzt werden:

1. $G \simeq 1$ für $p_A > 7$ Torr,
2. $G \simeq 0$ für $p_A < 0,01$ Torr,
3. $0 < G < 1$ für den Übergangsbereich dazwischen.

* Die Stoßrate Z_G ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie⁶, wenn der Wirkungsquerschnitt Q_G für die Gleichverteilungsstöße bekannt ist.

$$Z_G = Q_G \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} R T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_{\text{Na}}} \right)}$$

$[N_A = \text{Argon-Atomdichte (sehr groß gegenüber Na-Atomdichte)}; R = \text{Gas-konstante}; T = \text{absolute Temperatur}; M_A, M_{\text{Na}} = \text{Atomgewichte von Argon und Natrium}]$.

Für den Wirkungsquerschnitt wird angesetzt: $Q_G = 2,54 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ nach den theoretischen Abschätzungen von BENDER⁷, übereinstimmend mit dem Wert von SCHÜTZ⁸ für die Lorentz-Verbreiterung und gut verträglich mit den Messungen vom D_1/D_2 -Intensitätsverhältnis im Fluoreszenzlicht⁹:

$$Q_G \gtrsim Q(3P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3P_{\frac{3}{2}}) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

Für $T = 423^\circ\text{K}$ und $\tau^* = 1,61 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ folgt daraus Gl. (4).

⁶ MITCHELL, A. C. G., and M. W. ZEMANSKY: Resonance Radiation and Exited Atoms. Cambridge: Cambridge University Press 1934.

⁷ BENDER, P. L.: Thesis, Department of Physics, Princeton 1956.

⁸ SCHÜTZ, W.: Z. Physik **45**, 30 (1927).

⁹ LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: Z. Physik **47**, 362 (1928). — SEIWERT, R.: Ann. Phys. (6), **18**, 54 (1956).

Für die durch Optisches Pumpen polarisierten Atome wirkt praktisch jeder Stoß mit der Glaswand des Versuchsgefäßes depolarisierend. Wenn dieser Effekt durch Zugabe von Puffergas herabgesetzt werden soll, dann gilt für die optimalen Versuchsbedingungen (größtmögliche Relaxationszeit) immer $G = 1$. – Andererseits können die Gefäßwände auch mit einem Überzug versehen werden, der beim Wandstoß der Na-Atome *keine* depolarisierenden Übergänge induziert¹⁰. Dann ist das

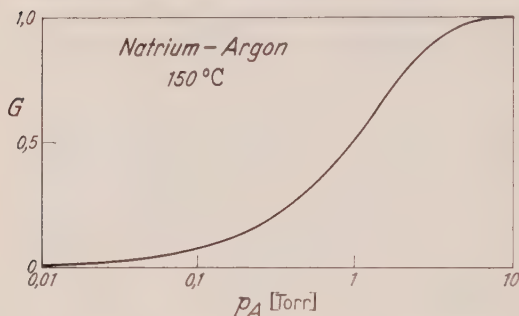


Fig. 1. Gleichverteilungsgrad als Funktion des Puffergasdruckes

Puffergas nicht mehr erforderlich; die Zeit zwischen zwei Wandstößen ist aber um mehrere Zehnerpotenzen größer als die Verweilzeit im angeregten Zustand, so daß hierfür $G = 0$ gilt.

Die Rechnung wird nacheinander für beide Grenzfälle durchgeführt.

3. Berechnung der Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten im stationären Zustand

a) Ausgangsgleichung. Die 8 Hfs-Zeeman-Terme des Grundzustandes ($3S_{\frac{1}{2}}$) werden für die Rechnung mit laufender Nummer ($i = 1, 2, \dots, 8$) versehen:

$$F = 1; \quad M_F = \quad -1, \quad 0, \quad +1 \\ i = \quad \quad \quad 1, \quad 2, \quad 3$$

$$F = 2; \quad M_F = -2, \quad -1, \quad 0, \quad +1, \quad +2 \\ i = \quad 4, \quad 5, \quad 6, \quad 7, \quad 8$$

(F = Quantenzahl des Gesamtspins \vec{F} , M_F = magnetische Quantenzahl bezüglich F).

Folgende relative Größen werden definiert:

Besetzungs-Wahrscheinlichkeit des i -ten Grundterms:

$$b_i, \text{ normiert zu } \sum_{i=1}^8 b_i = 1.$$

Absorptions-Koeffizient des i -ten Grundterms:

$$a_i, \text{ normiert zu } \sum_{i=1}^8 a_i = 8.$$

¹⁰ ROBINSON, H. G., E. S. ENSBERG and H. G. DEHMELT: Bull. Amer. Phys. Soc. II 3, 9 (1958). — FRANZEN, W.: Phys. Rev. 115, 850 (1959).

Absorptions-Wahrscheinlichkeit des i -ten Grundterms:

$$a_i b_i.$$

Für den relativen atomaren Absorptionsquerschnitt $A(P)$ gilt demnach

$$A = \sum_{i=1}^8 a_i b_i \\ = 1 \quad \text{für} \quad b_i = \frac{1}{8}, \quad i = 1, 2, \dots, 8.$$

Übergangs-Koeffizienten für die Absorption aus dem Ausgangs-Grundterm m und darauffolgende Reemission in den End-Grundterm n :

$$w_{mn}, \text{ normiert zu } \sum_{n=1}^8 w'_{mn} = a_m.$$

Wenn im folgenden die Beziehungen nur für einen bestimmten Gleichverteilungsgrad G gelten, wird der G -Wert als linker oberer Index geschrieben (z. B. 0b_1 : Besetzungswahrscheinlichkeit des 1. Grundterms für $G=0$).

Die zeitliche Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten durch das Optische Pumpen wird für jeden Term durch eine lineare Differential-Gleichung beschrieben^{5,11}:

$$\frac{db_i(t)}{dt} = -\beta_0 a_i b_i(t) + \beta_0 \sum_{j=1}^8 w_{ji} b_j(t) + \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{8} - b_i(t) \right] \quad (5)$$

[t = Zeit, β_0 = Zahl der von einem unpolarisierten Atom ($b_i = \frac{1}{8}$; $i = 1, 2, \dots, 8$) pro Zeiteinheit absorbierten Photonen, $\beta_0 = \int_0^\infty \varepsilon(\nu) \cdot B(\nu) d\nu$, τ = Relaxationszeit].

In der „Pumpgleichung“ (5) beschreibt der erste Summand die Verarmung durch Absorptions-Übergänge in den 3 P -Zustand, der zweite die Anreicherung durch Reemissions-Übergänge, der dritte die ausgleichende Wirkung der Relaxation, welche proportional zur Abweichung der b_i vom Mittelwert $\frac{1}{8}$ ist.

Für den stationären Zustand

$$\frac{db_i(t)}{dt} = 0, \quad b_i = \lim_{t \rightarrow \infty} b_i(t)$$

folgt aus Gl. (5) die Beziehung:

$$-\left(8a_i + \frac{8}{k}\right)b_i + 8 \cdot \sum_{j=1}^8 w_{ji} b_j = -\frac{1}{k} \quad (6)$$

($k = \beta_0 \cdot \tau$ = effektive Photonenzahl).

b) Stationäre Lösung für $G = 1$. Bei stoßinduzierter Gleichverteilung über alle Terme des angeregten Zustandes sind die Reemissions-Über-

¹¹ DEHMELT, H. G.: Phys. Rev. **105**, 1487 (1957).

gänge zu allen Grundtermen gleich wahrscheinlich:

$${}^1w_{ji} = \frac{1}{8} a_j, \quad 8 \cdot \sum_{j=1}^8 {}^1w_{ji} {}^1b_j = \sum_{j=1}^8 a_j {}^1b_j. \quad (7)$$

Die Absorptions-Koeffizienten für $\sigma_{D_1}^+$ -Einstrahlung sind in Tabelle 1 angegeben. Nach Gl. (6) und (7) unterscheiden sich die Bestimmungsgleichungen für die einzelnen b_i nur noch durch die unterschiedlichen a_i im ersten Summanden, d.h., daß Terme mit gleichen Absorptions-Koeffizienten $a_i = a_j$ auch jederzeit gleiche Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten $b_i = b_j$ besitzen müssen. Durch Zusammenfassung der gleichgroßen b_i folgt

$$8 \sum_{j=1}^8 {}^1w_{ji} {}^1b_j = a_4 {}^1b_4 + 2a_5 {}^1b_5 + 2a_6 {}^1b_6 + 2a_7 {}^1b_7; \quad (8)$$

b_8 geht in Gl. (8) nicht ein, weil a_8 nach Tabelle 1 gleich Null ist.

Tabelle 1. Absorptionskoeffizienten der Grundterme für $\sigma_{D_1}^+$ -Einstrahlung^{3, 11}

i	1	2	3	4	5	6	7	8
a_i	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

Nach Gl. (8) sind nunmehr nur noch die Bestimmungsgleichungen für die vier Terme $i=4$ bis 7 miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} -14 - \frac{8}{k} & 3 & 2 & 1 \\ 2 & -9 - \frac{8}{k} & 2 & 1 \\ 2 & 3 & -6 - \frac{8}{k} & 1 \\ 2 & 3 & 2 & -3 - \frac{8}{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^1b_4 \\ {}^1b_5 \\ {}^1b_6 \\ {}^1b_7 \end{pmatrix} = -\frac{1}{k} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$${}^1b_1 = {}^1b_7, \quad {}^1b_2 = {}^1b_6, \quad {}^1b_3 = {}^1b_5$$

$${}^1b_8 = \frac{k}{8} \left(2 {}^1b_4 + 3 {}^1b_5 + 2 {}^1b_6 + \frac{1}{k} \right) = 1 - \sum_{i=1}^7 {}^1b_i.$$

Die Lösung lautet:

$$\begin{pmatrix} {}^1b_1 \\ {}^1b_2 \\ {}^1b_3 \\ {}^1b_4 \\ {}^1b_5 \\ {}^1b_6 \\ {}^1b_7 \\ {}^1b_8 \end{pmatrix} = {}^1C(k) \cdot \begin{pmatrix} 4 + 18k + 26k^2 + 12k^3 \\ 4 + 16k + 19k^2 + 6k^3 \\ 4 + 14k + 14k^2 + 4k^3 \\ 4 + 12k + 11k^2 + 3k^3 \\ 4 + 14k + 14k^2 + 4k^3 \\ 4 + 16k + 19k^2 + 6k^3 \\ 4 + 18k + 26k^2 + 12k^3 \\ 4 + 20k + 35k^2 + 25k^3 + 6k^4 \end{pmatrix} \quad (9)$$

$${}^1C(k) = 32 + 128k + 164k^2 + 72k^3 + 6k^4.$$

c) **Stationäre Lösung für $G = 0$.** Wenn keine Gleichverteilungsstöße im $3P$ -Zustand auftreten, müssen in Gl. (6) die Übergangs-Koeffizienten eingesetzt werden, die sich aus der Theorie ergeben. Die folgenden Matrixelemente w_{mn} wurden von HAWKINS³ berechnet und liegen auch der Rechnung von FRANZEN und EMSLIE⁵ zugrunde:

$$({}^0w_{mn}) = \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 0 & 3 & 2 & 3 & 0 \\ 0 & 5 & 5 & 0 & 0 & 5 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 18 & 0 & 0 & 0 & 6 & 12 \\ 6 & 6 & 0 & 20 & 10 & 6 & 0 & 0 \\ 3 & 6 & 3 & 0 & 9 & 6 & 9 & 0 \\ 0 & 5 & 5 & 0 & 0 & 5 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Für die Rechnung können hier nur Term 2 und 6 wegen ihrer gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit zusammengefaßt werden.

Die Lösung lautet:

$$\begin{pmatrix} {}^0b_1 \\ {}^0b_2 \\ {}^0b_3 \\ {}^0b_4 \\ {}^0b_5 \\ {}^0b_6 \\ {}^0b_7 \\ {}^0b_8 \end{pmatrix} = \frac{1}{{}^0C(\bar{k})} \cdot \begin{pmatrix} 10368 + 45792\bar{k} + 76608\bar{k}^2 + 59748\bar{k}^3 + \\ + 21318\bar{k}^4 + 2709\bar{k}^5 \\ 10368 + 46656\bar{k} + 79272\bar{k}^2 + 62292\bar{k}^3 + \\ + 22194\bar{k}^4 + 2808\bar{k}^5 \\ 10368 + 47520\bar{k} + 87840\bar{k}^2 + 80916\bar{k}^3 + \\ + 36386\bar{k}^4 + 6327\bar{k}^5 \\ 10368 + 34560\bar{k} + 43560\bar{k}^2 + 25860\bar{k}^3 + \\ + 7218\bar{k}^4 + 756\bar{k}^5 \\ 10368 + 40608\bar{k} + 58320\bar{k}^2 + 38796\bar{k}^3 + \\ + 11986\bar{k}^4 + 1365\bar{k}^5 \\ 10368 + 46656\bar{k} + 79272\bar{k}^2 + 62292\bar{k}^3 + \\ + 22194\bar{k}^4 + 2808\bar{k}^5 \\ 10368 + 52704\bar{k} + 106416\bar{k}^2 + 105564\bar{k}^3 + \\ + 51222\bar{k}^4 + 9639\bar{k}^5 \\ 10368 + 58752\bar{k} + 139752\bar{k}^2 + 177972\bar{k}^3 + \\ + 126586\bar{k}^4 + 47004\bar{k}^5 + 7056\bar{k}^6 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$${}^0C(\bar{k}) = 82944 + 373248\bar{k} + 671040\bar{k}^2 + 613440\bar{k}^3 + \\ + 299104\bar{k}^4 + 73416\bar{k}^5 + 7056\bar{k}^6.$$

4. Bestimmung der Polarisationsgrade aus den Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten

Jedem Grundterm kann ein Polarisations-Koeffizient p_i zugeordnet werden, der die „Mikropolarisation“ eines Atoms in diesem Term beschreibt. Für die drei Polarisationsgrade gilt:

1. Experimentell bestimmbare Polarisation

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{exp}} &= \sum_{i=1}^8 p_{\text{exp}i} \cdot b_i \\ p_{\text{exp}i} &= 1 - a_i \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Diese Definition genügt dem Ansatz nach Gl. (3).

2. Elektronenspin-Polarisation

$$\left. \begin{aligned} P_S &= \sum_{i=1}^8 p_{Si} \cdot b_i \\ p_{Si} &= -M_F/F \quad \text{für } i = 1, 2, 3 \\ &= +M_F/F \quad \text{für } i = 4, 5, 6, 7, 8. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Das negative Vorzeichen für $i = 1, 2, 3$ tritt auf, weil in diesen Termen \vec{S} antiparallel zu \vec{I} steht.

3. Kernspin-Polarisation

$$\left. \begin{aligned} P_I &= \sum_{i=1}^8 p_{Ii} \cdot b_i \\ p_{Ii} &= M_F/F. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Polarisations-Koeffizienten zusammengestellt, sie weichen nur für die Terme 1 und 3 voneinander ab. Schon aus dem Vergleich der p_i folgt, daß das Transparenz-Verfahren die Elektronenspin-Polarisation besser erfaßt als die des Kernspins.

Tabelle 2. Polarisationskoeffizienten der Grundterme

i	1	2	3	4	5	6	7	8
$p_{\text{exp}i}$	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	+1
p_{Si}	+1	0	-1	1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	+1
p_{Ii}	-1	0	+1	1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	+1

Jeder mögliche stationäre Zustand ist eindeutig durch den Wert des Parameters k festgelegt. Mit den Lösungen für die b_i können die Polarisationsgrade gemäß den Definitionsgleichungen (12), (13), (14) als

Funktion der effektiven Photonenzahl k dargestellt werden:

$$\left. \begin{matrix} {}^1P_{\text{exp}} \\ {}^1P_S \\ {}^1P_I \end{matrix} \right\} = \frac{1}{{}^1C(k)} \cdot \left\{ \begin{matrix} 12k + 36k^2 + 30k^3 + 6k^4 \\ 14k + 42k^2 + 34k^3 + 6k^4 \\ 6k + 18k^2 + 18k^3 + 6k^4 \end{matrix} \right\} \quad (15)$$

$$\left. \begin{matrix} {}^0P_{\text{exp}} \\ {}^0P_S \\ {}^0P_I \end{matrix} \right\} = \frac{1}{{}^0C(k)} \cdot \left\{ \begin{matrix} 29376k + 114624k^2 + 174912k^3 + \\ \quad + 131452k^4 + 48576k^5 + 7056k^6 \\ 28512k + 109008k^2 + 164328k^3 + \\ \quad + 123918k^4 + 46767k^5 + 7056k^6 \\ 31968k + 131472k^2 + 206664k^3 + \\ \quad + 154054k^4 + 54003k^5 + 7056k^6 \end{matrix} \right\} \quad (16)$$

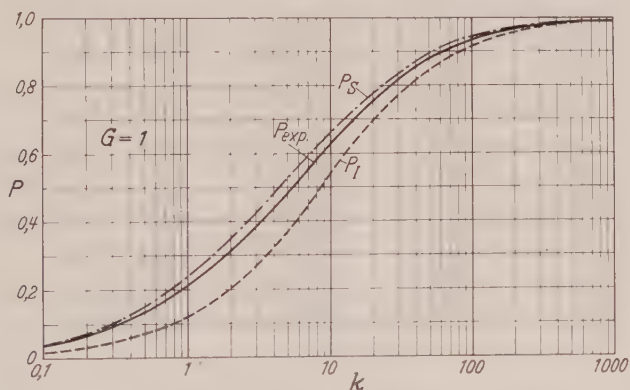


Fig. 2. Polarisationsgrade als Funktion der effektiven Photonenzahl für $G=1$

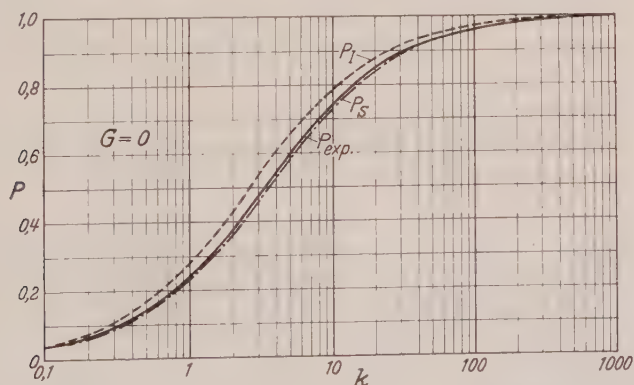


Fig. 3. Polarisationsgrade als Funktion der effektiven Photonenzahl für $G=0$

In Fig. 2 und 3 sind diese Funktionen für den Bereich $0,1 \leq k \leq 1000$ graphisch dargestellt. Mit Hilfe der Diagramme können für jeden Meß-

wert P_{exp} die zum gleichen k gehörenden Polarisationsgrade P_S und P_I abgelesen werden.

Die Diagramme zeigen, daß das Transparenz-Verfahren mit dem Meßwert P_{exp} auch ohne Umrechnung schon in sehr guter Annäherung den Elektronenspin-Polarisationsgrad P_S wiedergibt.

$(D_1 + D_2)$ -Einstrahlung im Fall $G = 0$.

Wenn keine stoßinduzierten Zeeman-Übergänge im 3P-Zustand auftreten, wirken beide D -Linien beim Optischen Pumpen in gleiche Richtung. Für die Erzielung eines hohen Polarisationsgrades braucht deshalb nicht auf die D_2 -Einstrahlung verzichtet zu werden. Das Transparenz-Verfahren bietet die Möglichkeit, die Löschung der D_2 -Linie zwischen Absorptionsgefäß und Detektor vorzunehmen, so daß mit $(D_1 + D_2)$ gepumpt und mit D_1 allein gemessen wird. Die Näherung $P_{\text{exp}} \approx P_S$ gilt auch für diese Versuchsbedingungen. Zur genauen Berechnung von P_S und P_I im Vergleich zu P_{exp} (analog Fig. 3) müßten aber die Matrixelemente w_{mn} für $(D_1 + D_2)$ -Einstrahlung benutzt werden, welche für Intensitätsgleichheit beider D -Linien ebenfalls von HAWKINS³ angegeben worden sind.

5. Abweichungen bei starker Absorption im Versuchsgefäß

Der Absorptionsquerschnitt Q kann als Summe der beiden Hfs-Anteile Q_I (für die Grundterm-Gruppe mit $F = 1$) und Q_{II} (für $F = 2$) dargestellt werden:

$$\begin{aligned} Q(P, \nu) &= Q_I(P, \nu) + Q_{II}(P, \nu) \\ &= (1 - P_{\text{exp}}) \cdot \{g_I B_I(\nu) + g_{II} B_{II}(\nu)\} \\ B_I(\nu) &= B_{II}[\nu + \Delta\nu_{\text{Hfs}}] \\ g_I + g_{II} &= 1. \end{aligned}$$

Beide Hfs- D_1 -Linien haben die gleiche Form der Spektralverteilung $B_{I,II}$, gehen aber mit verschiedenen Gewichten $g_{I,II}$ in Q ein.

$$\left. \begin{aligned} g_I &= \frac{\sum_{i=1}^3 a_i b_i}{\sum_{i=1}^8 a_i b_i} \\ &= \frac{3}{8} \quad \text{für} \quad b_i = \frac{1}{8}, \quad i = 1, 2, \dots, 8. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Zur Erfüllung von Gl. (1) soll

$$g_I = \frac{3}{8} = \text{konst.} \quad \text{für} \quad 0 \leq P_{\text{exp}} \leq 1$$

gelten. In Fig. 4 ist die Funktion $g_I(P_{\text{exp}})$ dargestellt, wie sie sich aus der Rechnung [Gln. (9), (11), (15), (16), (17)] für den Fall schwacher Absorption ergibt. Mit zunehmendem P_{exp} gleichen sich die Gewichte g_I, g_{II} etwas einander an, für den Gleichverteilungsgrad $G = 0$ ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt als für $G = 1$. Bei der vorausgesetzten

Einstrahlung intensitätsgleicher Hfs-Linien bedeutet eine Angleichung der Absorptionsgewichte, daß die Absorption *größer*, die Transparenz-Erhöhung $T(P) - T(P=0)$ also *kleiner* wird als im Ansatz nach Gl. (1) berücksichtigt ist.

Die Funktion $g_I(P_{\text{exp}})$ nach Fig. 4 gilt streng nur für kleine Eindringtiefen*, sie kann jedoch näherungsweise für das gesamte Dampfvolumen zugrunde gelegt werden. Damit ergibt sich als Resultat der qualitativen Betrachtung, daß bei starker Absorption nach dem Transparenz-Verfahren ein Meßwert P'_{exp} erhalten wird, der prinzipiell etwas *kleiner*

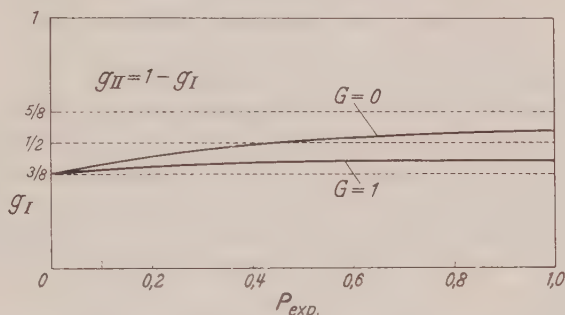


Fig. 4. Absorptionsgewichte als Funktion des Polarisationsgrades P_{exp} , berechnet für das Optische Pumpen mit intensitätsgleichen Hfs- D_1 -Linien

ist als der [gemäß Gln. (3) und (12)] zur vorliegenden Besetzungs-Verteilung gehörende Polarisationsgrad P_{exp} .

6. Zusammenfassung

Der Produkt-Ansatz für den atomaren Absorptionsquerschnitt nach Gl. (1)

$$Q(P, \nu) = A(P) \cdot B(\nu)$$

wird im allgemeinen nicht streng erfüllt. Für die Versuchsbedingungen

1. Einstrahlung gleicher Intensität beider Hfs- D_1 -Linien (gut erfüllt bei Verwendung kommerzieller Na-Spektrallampen) und

* Bei großen Eindringtiefen sind die örtlich wirksamen Intensitäten der beiden Hfs- D_1 -Linien wegen der unterschiedlichen Absorption ($g_I \neq g_{II}$) nicht mehr gleich groß. Die Intensität der Linie I überwiegt ($g_I < g_{II}$, mit Ausnahme von $G=0$, $P_{\text{exp}} > 0,45$, Fig. 4) und bewirkt eine stärkere Entleerung der Grundterme mit $F=1$ als sich aus der Rechnung in Abschn. 3 ergibt. Die für große Eindringtiefen geltende Funktion $g_I(P_{\text{exp}})$ wird deshalb (für $P_{\text{exp}} > 0$) kleinere Werte ergeben als die Kurve in Fig. 4.

Da aber merkliche Intensitätsunterschiede erst auftreten, wenn die pumpwirksame Einstrahlung schon stark geschwächt ist, wird in diesen Volumenbereichen auch der örtliche Polarisationsgrad sehr klein sein. Der Einfluß auf die resultierende Transparenz-Erhöhung ist demzufolge gering.

2. schwache Absorption im Versuchsgefäß ($P \rightarrow P_{\max}$) reduziert sich der Ansatz für das Transparenz-Verfahren auf die Bedingung

$$A(P) = 1 - P \frac{\int_0^\infty Q(P, v) dv}{\int_0^\infty B(v) dv}.$$

Diese Gleichung wurde zur Definition der Rechengröße P_{\exp} benutzt. Die theoretische Behandlung des Pumpprozesses ergab, daß P_{\exp} in guter Näherung dem Polarisationsgrad der Natrium-Valenzelektronen P_s entspricht. Mit Hilfe der in Fig. 2 und 3 dargestellten Diagramme ist eine Umrechnung von P_{\exp} auf die berechneten Werte von Elektronenspin- und Kernspin-Polarisation möglich.

Bei starker Absorption im Versuchsgefäß haben die Abweichungen vom Produkt-Ansatz nach Gl. (1) zur Folge, daß der Meßwert P'_{\exp} etwas *kleiner* wird als der oben definierte Wert P_{\exp} .

Die hier für das Beispiel Natrium-23 und D_1 -Einstrahlung durchgeführte Untersuchung gilt auch für alle anderen Alkali-Metalle mit dem Kernspin $\frac{3}{2} \hbar$, wenn die D_1 -äquivalente Resonanzlinie eingestrahlt wird. — Prinzipiell kann die Rechnung ebenso für andere Nuklide und Resonanzlinien durchgeführt werden. Sobald der theoretische Zusammenhang zwischen den Polarisationsgraden P_s und P_l und dem relativen Absorptionsquerschnitt (bzw. einer gleichwertigen Größe wie hier P_{\exp}) bekannt ist, kann letzterer nach dem Transparenz-Verfahren experimentell bestimmt werden. Damit wird das am Beispiel des Natrium erprobte Verfahren zu einer allgemeiner anwendbaren Meßmethode.

Herrn Professor Dr. H. BOERSCH danke ich herzlich für die ständige Unterstützung bei dieser Arbeit und viele wertvolle Anregungen. Herr cand. ing. M. REHMET hat in Diskussionen zur Klärung der Probleme beigetragen.

* Dazu gehören folgende Nuklide¹²: Li-7 (natürlicher Isotopenanteil 92,58%), K-39 (93,23%), K-41 (6,76%), Rb-87 (27,8%).

¹² KOPFERMANN, H.: Kernmomente. Frankfurt a.M.: Akad. Verlagsges. 1956.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Grundlagen der Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. I

Von

E. FICK

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. April 1961)

The orbital and spin energy of a FERMI or BOSE gas with different orbital and spin temperature depend on *both* temperatures. This new thermodynamic behaviour demands a new formulation of the foundations of thermodynamics for such systems. In the present paper the fundamental thermodynamic notions (variables of state, work, adiabatic processes) are formulated and the definition of an empirical orbital and spin temperature is given. The first law of thermodynamics, the definition of orbital and spin heat, and resulting conditions of integrability are discussed. There are four heat capacities (instead of the one for normal systems), the relations of which are stated.

1. Einleitung

Ein System von Teilchen mit Spin kann in einem Magnetfeld eine Bahntemperatur besitzen, die von der Spintemperatur verschieden ist, falls die energetische Wechselwirkung zwischen dem Bahn- und Spinsystem der Teilchen vernachlässigbar ist. Vermöge der Symmetrie bzw. Antimetrie der Wahrscheinlichkeitsamplitude bei Teilchenvertauschung ergibt sich auf Grund der Quantenstatistik¹ jedoch im allgemeinen eine nichtenergetische Kopplung zwischen dem Bahn- und Spinsystem, die bewirkt, daß sowohl die Besetzungszahlen als auch Bahn- und Spinenergie von *beiden* Temperaturen abhängen.

Dieses thermodynamische Verhalten macht eine neue Formulierung der Grundlagen der Thermodynamik solcher Systeme² notwendig, die im folgenden als eine Erweiterung der Carathéodoryschen Axiomatik³ gegeben wird.

2. Die Zustandsvariablen

Es werde ein thermodynamisches System Σ betrachtet, das sich aus einem Bahnsystem Σ_o und einem davon thermisch isolierten Spinsystem Σ_s zusammensetzt, so daß das Fehlen der energetischen Wechsel-

¹ FICK, E.: Z. Physik **157**, 407 (1960). Im folgenden mit (Q) zitiert.

² FICK, E.: Physica, Haag **27**, 415 (1961).

³ CARATHÉODORY, C.: Math. Annalen **67**, 355 (1909). — BORN, M.: Phys. Z. **22**, 218, 249, 282 (1921); — Natural Philosophy of Cause and Chance. Oxford 1949. — LANDÉ, A.: Handbuch der Physik (GEIGER-SCHEEL), Bd. IX, S. 281. 1926. — WILSON, A.H.: Thermodynamics and Statistical Mechanics. Cambridge 1960.

wirkung zwischen Σ_o und Σ_s bewirkt, daß sich zwischen diesen beiden Systemen kein thermisches Gleichgewicht einstellt (Fig. 1). Vermöge der den Systemen Σ_o und Σ_s gemeinsam angehörenden Teilchen existiert jedoch die genannte nichtenergetische Kopplung beider Systeme. In den folgenden Überlegungen wollen wir andererseits voraussetzen, daß sich sowohl Σ_o als auch Σ_s je für sich im thermischen Gleichgewicht befinden.

Sind zur Beschreibung des mechanischen und elektromagnetischen Verhaltens des Systems Σ insgesamt A sog. „äußere“ Variable x_α ($\alpha = 1, \dots, A$), auch allgemeine Deformations- oder Arbeitskoordinaten genannt, notwendig*, so sind die bei quasistatischen Veränderungen den Systemen Σ_o bzw. Σ_s zugeführten (mechanischen oder elektromagnetischen) *Arbeiten* DA_o bzw. DA_s gegeben durch die Pfaffschen Formen

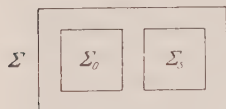


Fig. 1. Schema eines Systems Σ , das aus einem Bahnsystem Σ_o und einem davon energetisch isolierten Spinsystem Σ_s zusammengesetzt ist

$$DA_o = \sum_{\alpha=1}^A X_{o\alpha} dx_\alpha, \quad DA_s = \sum_{\alpha=1}^A X_{s\alpha} dx_\alpha. \quad (1)$$

Die auftretenden Koeffizienten $X_{o\alpha}$ und $X_{s\alpha}$ stellen die bei einer Veränderung der x_α auf das Bahn- bzw. Spinsystem wirkenden generalisierten *Kräfte* dar. Bei speziellen Problemen können von diesen $2A$ Größen einige verschwinden. In dem in (Q) behandelten Spezialfall eines entarteten Gases, sind $A=2$ äußere Variable, nämlich das Volumen V und das von außen angelegte Magnetfeld H vorhanden

$$x_1 = V, \quad x_2 = H \quad (2)$$

und die Kräfte stellen den Druck p und die Spinmagnetisierung M dar

$$\left. \begin{aligned} X_{o1} &= -p, & X_{o2} &= 0 \\ X_{s1} &= 0, & X_{s2} &= -M. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Eine mögliche Bahnmagnetisierung (Landauscher Diamagnetismus) würde sich in einem von Null verschiedenen X_{o2} äußern⁴.

Während in der normalen Thermodynamik neben den äußeren Variablen noch *eine* weitere „innere“ Variable zur Charakterisierung eines Systems im thermischen Gleichgewicht notwendig ist, benötigen wir nun für die thermodynamische Beschreibung des Systems Σ noch *zwei innere Variable* ξ und η . Als solche können wir z. B. die im folgenden definierte Bahn- und Spinenergie bzw. Bahn- und Spintemperatur oder auch zwei Kräfte verwenden. Das thermodynamische Verhalten des Systems Σ wird also durch $A+2$ unabhängige Zustandsvariable

$$\xi, \eta, x_1, \dots, x_A \quad (4)$$

* Die Anzahl N der Teilchen des Systems Σ sehen wir in der vorliegenden Arbeit als eine feste Größe an. Die Beziehungen für *offene* Systeme finden sich bereits in (Q).

⁴ FICK, E., u. H. J. MIKESKA: Z. Naturforsch. **16a**, 435 (1961).

charakterisiert, die wir als Koordinaten eines $(A+2)$ -dimensionalen Zustandsraum R_{A+2} auffassen können, in dem ein thermodynamischer Zustand von Σ durch einen Punkt dargestellt wird. Die durch die Gl. (1) definierten Kräfte sind im allgemeinen Funktionen aller $A+2$ Variablen

$$X_{i\alpha} = X_{i\alpha}(\xi, \eta, x_1, \dots, x_A), \quad (i = o, s; \alpha = 1, \dots, A) \quad (5)$$

Man kann natürlich, ebenso wie in der normalen Thermodynamik, an Stelle der Variablen (4) andere Zustandsvariable ξ_ν ($\nu = 1, \dots, A+2$) einführen [z.B. vermöge (5)], wodurch man zu einem Satz von $A+2$ Zustandsvariablen kommt, die ebenfalls den thermodynamischen Zustand des Systems Σ beschreiben. In diesen Variablen sind dann im allgemeinen DA_o und DA_s Linearkombinationen aller $A+2$ Differentiale $d\xi_\nu$

$$DA_i = \sum_{\nu=1}^{A+2} K_{i\nu}(\xi_1, \dots, \xi_{A+2}) d\xi_\nu \quad (i = o, s). \quad (6)$$

3. Adiabatische Prozesse

Verändert man den Zustand von Σ so, daß dabei dem Bahnsystem Σ_o Energie *nur* in der Form von *Bahnarbeit* DA_o zu- (oder ab-) geführt wird, so bezeichnen wir den Prozeß *bahnadiabatisch*. Diese Veränderung kann jedoch so sein, daß sie im Spinsystem nicht eine Zufuhr von bloßer Spinarbeit bedeutet. Auf analoge Weise definieren wir einen *spinadiabatischen* Prozeß, bei dem der Zustand von Σ so geändert wird, daß dabei dem Spinsystem Σ_s *nur* Spinarbeit DA_s zugeführt wird. Wird insbesondere Σ_o nur Bahnarbeit und Σ_s nur Spinarbeit zugeführt, so nennen wir die dabei eintretenden Veränderungen des Zustands von Σ *totaladiabatisch*. Die damit gegebene Definition der adiabatischen Prozesse ist unabhängig vom Begriff der Wärmemenge; diese wird bekanntlich erst durch den 1. Hauptsatz sinnvoll definiert.

Das System ist durch eine bahnadiabatische „Wand“ gegenüber anderen Systemen abgegrenzt, wenn diese Begrenzung nur bahnadiabatische Veränderungen des Systems zuläßt. In analoger Weise definieren wir eine *spinadiabatische* und *totaladiabatische* „Wand“. Eine Begrenzung nennen wir *bahndiatherman* bzw. *spindiatherman*, wenn sie *nicht* bahnadiabatisch bzw. *nicht* spinadiabatisch ist.

4. Die empirische Bahn- und Spintemperatur

Liegen zwei Systeme Σ' und Σ'' vor, die durch eine totaladiabatische „Wand“ getrennt sind (totale thermische Isolation), so können beliebige Werte von

$$\left. \begin{array}{l} \xi_1', \dots, \xi_{A'+2} \\ \xi_1'', \dots, \xi_{A''+2} \end{array} \right\} \quad (7)$$

koexistieren (Fig. 2a). Betrachten wir jedoch eine bahndiathermane Verbindung der Systeme (Fig. 2b), so muß zwischen den Variablen (7) eine Beziehung

$$F_o(\xi_{1'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = 0 \quad (8)$$

bestehen, damit zwischen Σ'_o und Σ''_o thermische Gleichgewicht herrscht (Bahngleichgewichtsbedingung). Dabei ist es jedoch nicht nötig, daß zwischen Σ'_s und Σ''_s thermisches Gleichgewicht besteht. — Eine analoge

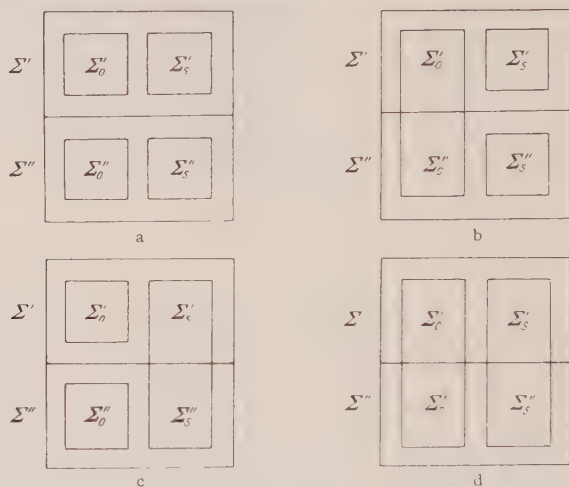


Fig. 2. a Isolation zweier Systeme Σ' und Σ'' ; b Bahngleichgewicht: $t'_o = t''_o$; c Spingleichgewicht: $t'_s = t''_s$; d (Bahn + Spin)-Gleichgewicht: $t'_o = t''_o$, $t'_s = t''_s$

Beziehung gilt bei einer spindiathermanen Verbindung (Fig. 2c) im Fall des Gleichgewichts zwischen Σ'_s und Σ''_s

$$F_s(\xi_{1'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = 0. \quad (9)$$

Ist sowohl das Bahn- als auch das Spinsystem von Σ' und Σ'' diatherman verbunden (Fig. 2d), so ist die Bedingung des (Bahn + Spin)-Gleichgewichts mit dem Bestehen zweier Gleichungen der Form (8) und (9) verknüpft.

Um zur *Temperaturdefinition* zu gelangen, muß man noch die Transitivität des thermischen Gleichgewichtes heranziehen: Wenn Σ' mit Σ'' und Σ'' mit Σ''' im Gleichgewicht ist, so folgt daraus, daß sich auch Σ' mit Σ''' im Gleichgewicht befindet. Wendet man dies auf drei Systeme an, die sich etwa im Bahngleichgewicht befinden, so muß sich aus

$$F_o(\xi_{1'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = 0 \quad (10)$$

$$G_o(\xi_{1'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}) = 0 \quad (11)$$

die Gleichgewichtsbedingung

$$H_o(\xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}; \xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}) = 0 \quad (12)$$

ergeben. Denkt man sich Gl. (10) und (11) etwa nach $\xi_{1'}$ aufgelöst

$$\xi_{1'} = f_o(\xi_{2'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2})$$

$$\xi_{1'} = g_o(\xi_{2'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}),$$

so muß also die Beziehung

$$f_o(\xi_{2'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = g_o(\xi_{2'}, \dots, \xi_{A'+2}; \xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}) \quad (13)$$

mit Gl. (12) äquivalent sein. Da die Variablen $\xi_{2'}, \dots, \xi_{A'+2}$ in Gl. (12) nicht auftreten, müssen sie auch in Gl. (13) herausfallen, so daß sowohl Gl. (12) als auch Gl. (13) äquivalent sein müssen zu

$$t_o''(\xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = t_o'''(\xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}). \quad (14)$$

Es gibt also für jedes System eine Funktion der unabhängigen Variablen, die im Bahngleichgewicht jeweils denselben Wert t_o annimmt

$$t_o = t_o'(\xi_{1'}, \dots, \xi_{A'+2}) = t_o''(\xi_{1''}, \dots, \xi_{A''+2}) = t_o'''(\xi_{1'''}, \dots, \xi_{A''' + 2}). \quad (15)$$

Diesen Wert t_o nennen wir die *empirische Bahntemperatur*.

Im Zustandsraum R_{A+2} eines Systems Σ stellt

$$t_o(\xi_1, \dots, \xi_{A+2}) = \text{const}$$

eine $(A+1)$ -dimensionale Hyperfläche $V_{o, A+1}$, die *Bahnisotherme*, dar. Die Bestimmung des numerischen Wertes der Bahntemperatur t_o eines Systems Σ geschieht in der Weise, daß man das Bahnsystem von Σ in Wärmekontakt mit einem anderen System Σ' („Thermometer“)* bringt

$$t_o = t_o(\xi_1, \dots) = t_o'(\xi_{1'}, \dots)$$

in Σ' alle Variable bis auf eine konstant hält und den Wert dieser einen Variablen als Maß für t_o benützt.

Die Funktion $t_o = t_o(\xi_1, \dots)$ ist jedoch nicht eindeutig damit festgelegt. Es können die Werte einer willkürlichen, eindeutigen Funktion von t_o

$$\Theta_o = \Theta_o(t_o) \quad (16)$$

ebenfalls als empirische Bahntemperatur verwendet werden.

Für das Spinsystem lassen sich die analogen Überlegungen durchführen. Man erhält eine empirische *Spintemperatur* t_s

$$t_s = t_s(\xi_1, \dots, \xi_{A+2}),$$

wobei sich der numerische Wert von t_s in entsprechender Weise mittels eines „Thermometers“ bestimmen läßt. Die Spinisotherme ist ebenfalls

* Als solches „Thermometer“ ist thermodynamisch jedes System geeignet, das mit dem Bahnsystem in thermischen Kontakt treten kann. Man kann also eventuell auch ein Spinsystem als Thermometer für das Bahnsystem benützen, oder auch Systeme, die gar kein Spinsystem besitzen (Teilchen mit Spin Null).

eine $(A+1)$ -dimensionale Hyperfläche $V_{s, A+1}$ im selben Raum R_{A+2} . An Stelle von t_s läßt sich auch wieder jede Funktion

$$\Theta_s = \Theta_s(t_s) \quad (17)$$

als empirische Spintemperatur verwenden.

Die gemeinsamen Punkte von $V_{0, A+1}$ und $V_{s, A+1}$, die eine A -dimensionale Mannigfaltigkeit $V_{0+s, A}$ im R_{A+2} bilden, stellen die (Spin + Bahn)-Isotherme oder *Totalisotherme* dar. Im einfachsten Beispiel [Gl. (2)] ist die Bahn- bzw. Spinisotherme je eine V_3 und die Totalisotherme eine V_2 (– Fläche) im vierdimensionalen Zustandsraum.

Die empirische Bahn- und Spintemperatur auf quantenstatistischer Grundlage

Wir wollen zeigen, daß die in (Q) statistisch eingeführten Lagrange-Parameter μ_0 und μ_s die Eigenschaften einer empirischen Bahn- bzw. Spintemperatur besitzen. Dazu betrachten wir ein System Σ , das aus zwei Gasen Σ' und Σ'' besteht, deren Bahnsysteme diatherman verbunden sind (Fig. 2b). Es werde jene Verteilung der Besetzungszahlen $\bar{n}_{\kappa'}^{m'}$ und $\bar{n}_{\kappa''}^{m''}$ bestimmt, für die die Wahrscheinlichkeit

$$W = W' W'' \quad (18)$$

unter den Nebenbedingungen

$$\left. \begin{aligned} N' &= \sum_{\kappa'} \sum_{m'} n_{\kappa'}^{m'} = \text{const}, & N'' &= \sum_{\kappa''} \sum_{m''} n_{\kappa''}^{m''} = \text{const} \\ E_0 &= \sum_{\kappa'} \sum_{m'} n_{\kappa'}^{m'} \varepsilon_{\kappa'} + \sum_{\kappa''} \sum_{m''} n_{\kappa''}^{m''} \varepsilon_{\kappa''} = \text{const} \\ E'_s &= \sum_{\kappa'} \sum_{m'} n_{\kappa'}^{m'} \varepsilon^{m'} = \text{const}, & E''_s &= \sum_{\kappa''} \sum_{m''} n_{\kappa''}^{m''} \varepsilon^{m''} = \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

extremal wird. (Für E'_0 und E''_0 wird wegen der bahndiathermanen Verbindung keine getrennte Konstanz gefordert). Berücksichtigt man diese Nebenbedingungen wie üblich durch Langrange-Parameter ν' , ν'' , μ'_0 , μ'_s , μ''_0 , μ''_s , so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_{\kappa'}^{m'} &= \frac{g_{\kappa'} g^{m'}}{\exp(-\nu' + \mu'_0 \varepsilon_{\kappa'} + \mu'_s \varepsilon^{m'}) + \alpha'} \\ \bar{n}_{\kappa''}^{m''} &= \frac{g_{\kappa''} g^{m''}}{\exp(-\nu'' + \mu''_0 \varepsilon_{\kappa''} + \mu''_s \varepsilon^{m''}) + \alpha''} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

wobei die Parameter durch (19) bestimmt sind. Für zwei Systeme Σ' und Σ'' sind die Parameter μ'_0 und μ''_0 also gleich

$$\mu'_0 = \mu''_0 = \mu_0,$$

falls die Bahnsysteme Σ'_0 und Σ''_0 im thermischen Gleichgewicht sind. Damit ist μ_0 als eine empirische Bahntemperatur zu interpretieren. Analoges gilt für μ_s .

5. Der 1. Hauptsatz

Da sowohl eine Bahn- als auch eine Spinenergie existieren soll, muß man den 1. Hauptsatz für Σ_0 und Σ_s getrennt formulieren

$$dE_0 = DQ_0 + DA_0, \quad dE_s = DQ_s + DA_s. \quad (21)$$

Die Aussage des 1. Hauptsatzes läßt sich wie in der gewöhnlichen Thermodynamik in zwei Teile zerlegen: Bei einem bahn- bzw. spinadiabatischen Prozeß zwischen zwei Punkten (1) und (2) des Zustandsraumes R_{A+2} ist, unabhängig von den (reversiblen oder irreversiblen) Zwischenzuständen, stets ein und dieselbe Bahn- bzw. Spinarbeit $\int_1^2 dA_o$ bzw. $\int_1^2 dA_s$ nötig, die man den Bahn- bzw. Spinenergieunterschied E_o bzw. E_s der beiden Zustände (1) und (2) bezeichnet (thermodynamische Definition der (inneren) *Bahn- bzw. Spinenergie* als Zustandsfunktionen)

$$\left. \begin{aligned} E_o^{(2)} - E_o^{(1)} &= \int_1^2 dA_o \quad \text{für bahnadiabatischen Prozeß} \\ E_s^{(2)} - E_s^{(1)} &= \int_1^2 dA_s \quad \text{für spinadiabatischen Prozeß.} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Für einen beliebigen Prozeß längs eines bestimmten Weges von (1) nach (2) stellt die Differenz zwischen dem Bahn- bzw. Spinenergieunterschied und der längs dieses Weges (nun nicht mehr wegunabhängigen) zugeführten Bahn- bzw. Spinarbeiten die Definition der Σ_o bzw. Σ_s zugeführten wegbabhängigen Bahn- und Spinwärme dar

$$\left. \begin{aligned} \int_1^2 DQ_o &= E_o^{(2)} - E_o^{(1)} - \int_1^2 dA_o \\ \int_1^2 DQ_s &= E_s^{(2)} - E_s^{(1)} - \int_1^2 dA_s \end{aligned} \right\} \quad \text{für beliebigen Prozeß.} \quad (23)$$

Falls der Prozeß insbesondere quasistatisch verläuft, so ist DA_o bzw. DA_s durch die Pfaffschen Formen (1) oder (6) gegeben. Die dem System infinitesimal zugeführten Bahn- bzw. Spinwärmen sind dann von der Gestalt

$$DQ_i = \sum_{\nu=1}^{A+2} L_{i\nu}(\xi_1, \dots, \xi_{A+2}) d\xi_\nu \quad (i = o, s) \quad (24)$$

und der 1. Hauptsatz hat die Integrabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial(K_{i\nu} + L_{i\nu})}{\partial \xi_\mu} = \frac{\partial(K_{i\mu} + L_{i\mu})}{\partial \xi_\nu} \quad (\nu, \mu = 1, \dots, A+2; \quad i = o, s) \quad (25)$$

zur Folge.

Wählt man als unabhängige Variable die Arbeitskoordinaten x_α und die empirische Bahn- und Spintemperatur t_o und t_s , so daß statt Gl. (24)

$$DQ_i = \sum_{\alpha=1}^A W_{i\alpha} dx_\alpha + \sum_{k=o,s} C_{ik} dt_k \quad (i = o, s) \quad (26)$$

steht, so stellen die $2A$ Koeffizienten $W_{i\alpha}$ die bei einer Veränderung der x_α und fester Bahn- und Spintemperatur dem Bahn- bzw. Spin-

system zugeführten „latenten“ Wärmen dar

$$W_{i\alpha} = \frac{DQ_i}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial E_i}{\partial x_\alpha} - X_{i\alpha}, \quad (27)$$

während die Größen

$$C_{ik} = \frac{DQ_i}{\partial t_k} = \frac{\partial E_i}{\partial t_k} \quad (28)$$

vier Wärmekapazitäten C_{oo} , C_{os} , C_{so} , C_{ss} bei festen Arbeitskoordinaten x_α bedeuten (im Gegensatz zu der *einen* Wärmekapazität der gewöhnlichen Thermodynamik)*. Entsprechend Gl. (25) hat der 1. Hauptsatz nunmehr die Integrabilitätsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(X_{i\alpha} + W_{i\alpha})}{\partial x_\beta} &= \frac{\partial(X_{i\beta} + W_{i\beta})}{\partial x_\alpha} \\ \frac{\partial(X_{i\alpha} + W_{i\alpha})}{\partial t_k} &= \frac{\partial C_{ik}}{\partial x_\alpha} \\ \frac{\partial C_{ik}}{\partial t_l} &= \frac{\partial C_{il}}{\partial t_k} \end{aligned} \right\} \quad (i, k, l = o, s; \alpha, \beta = 1, \dots, A) \quad (29)$$

zur Folge, wobei insbesondere die letzten Gleichungen für die hier vorliegende Thermodynamik besonders charakteristisch sind.

Längs eines beliebigen Weges \mathfrak{C} im Zustandsraum R_{A+2} lassen sich ebenfalls vier Wärmekapazitäten

$$C_{ik}^{\mathfrak{C}} = \left(\frac{DQ_i}{dt_k} \right)^{\mathfrak{C}} \quad (i, k = o, s) \quad (30)$$

definieren. Für diese gelten dann die Relationen

$$\left. \begin{aligned} C_{oo}^{\mathfrak{C}} - C_{oo} &= C_{os} \left(\frac{dt_s}{dt_o} \right)^{\mathfrak{C}} + \sum_{\alpha=1}^A \left[\frac{\partial E_o}{\partial x_\alpha} - X_{o\alpha} \right] \left(\frac{dx_\alpha}{dt_o} \right)^{\mathfrak{C}} \\ C_{os}^{\mathfrak{C}} - C_{os} &= C_{oo} \left(\frac{dt_o}{dt_s} \right)^{\mathfrak{C}} + \sum_{\alpha=1}^A \left[\frac{\partial F_o}{\partial x_\alpha} - X_{o\alpha} \right] \left(\frac{dx_\alpha}{dt_s} \right)^{\mathfrak{C}} \\ C_{so}^{\mathfrak{C}} - C_{so} &= C_{ss} \left(\frac{dt_s}{dt_o} \right)^{\mathfrak{C}} + \sum_{\alpha=1}^A \left[\frac{\partial E_s}{\partial x_\alpha} - X_{s\alpha} \right] \left(\frac{dx_\alpha}{dt_o} \right)^{\mathfrak{C}} \\ C_{ss}^{\mathfrak{C}} - C_{ss} &= C_{so} \left(\frac{dt_o}{dt_s} \right)^{\mathfrak{C}} + \sum_{\alpha=1}^A \left[\frac{\partial E_s}{\partial x_\alpha} - X_{s\alpha} \right] \left(\frac{dx_\alpha}{dt_s} \right)^{\mathfrak{C}} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

die an Stelle der einen bekannten Beziehung der gewöhnlichen Thermodynamik treten, wobei jedoch insbesondere jetzt noch der Differentialquotient $\left(\frac{dt_s}{dt_o} \right)^{\mathfrak{C}}$ auftritt.

* Die Abhängigkeit dieser Wärmekapazitäten von den Temperaturen ist für ein Fermi-Gas mit Spin $\frac{1}{2}$ in (Q) angegeben. Nur im Gebiet der Boltzmann-Näherung ist $C_{os} = C_{so} = 0$.

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Max Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Experimentelle Bestimmung der galvanomagnetischen Konstanten von Kupfer-Einkristallen*

Von

H. BROSS und TH. RICKER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Mai 1961)

Die Abhängigkeit der galvanomagnetischen Effekte von der Einkristallorientierung wird für ein Medium kubischer Symmetrie angegeben. Daraus ergeben sich die für die verschiedenen Meßeffekte günstigsten Orientierungen der Einkristalle. Messungen der Widerstandsänderung bei verschiedenen Stellungen der Proben zum Magnetfeld und verschiedenen Kristallorientierungen liefern die galvanomagnetischen Konstanten von Kupfer bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs und Sauerstoffs sowie bei Zimmertemperatur.

1. Einführung

Das Verhalten des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld hat sich für die Untersuchung der Fermi-Oberfläche von Metallen als ein sehr gutes Hilfsmittel erwiesen, weil bei Stoffen mit sphärischen Energieflächen und isotroper Streuung der Leitungselektronen keine Widerstandsänderung auftritt. Direkte Information über die Form der Fermi-Oberfläche kann man nur aus Messungen in hohen Magnetfeldern bekommen¹⁻⁵. Unter hohen Magnetfeldern versteht man Felder, bei denen der Krümmungsradius der Elektronenbahnen klein gegenüber der freien Weglänge der Elektronen ist. Die Änderung des elektrischen Widerstandes bei schwachen Magnetfeldern, die in den meisten Fällen proportional zu H^2 ist, ist sehr stark vom Streumechanismus abhängig,

* Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ LIFSHITZ, I. M., M. J. AZBEL i M. I. KAGANOW: *Ž. eksp. teor. Fiz.* **31**, 63 (1956); *J. Exp. Theor. Phys.* **4**, 41 (1957).

² CHAMBERS, R. G.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **238**, 344 (1957).

³ MACDONALD, D. K. C.: *Phil. Mag.* **2**, 97 (1957).

⁴ ALEKSEEVSKII, N. E., i YU. P. GAIDUKOV: *Ž. eksp. teor. Fiz.* **35**, 554 (1958); **36**, 447 (1959); **37**, 672 (1959); — *J. Exp. Theor. Phys.* **35** (8), 383 (1959); **36** (9), 311 (1959); **37** (10), 481 (1960).

⁵ LIFSHITZ, I. M., i V. G. PECHANSKI: *Ž. eksp. teor. Fiz.* **35**, 1251 (1958); **38**, 188 (1960); — *J. Exp. Theor. Phys.* **35** (8), 875 (1959); **38**, 188 (1960).

so daß diese Messungen in den meisten Fällen nur zur Prüfung unserer Vorstellungen über die Form der Fermi-Oberfläche benützt werden können. Hierzu ist aber nötig, daß wir genau wissen, durch welche Mechanismen die Streuung der Elektronen erfolgt. Aus diesem Grunde sind alle Messungen im Restwiderstandsgebiet ungünstig, weil meistens unbekannt ist, durch welche Arten von Gitterfehlern der Restwiderstand verursacht wird. Durch Versetzungen zum Beispiel, welche die Leitungselektronen stark anisotrop streuen, wird eine viel größere Änderung des Widerstandes im Magnetfeld verursacht als durch punktförmige Gitterfehler. Wie die Berechnungen von Bross⁶ bei Kupfer gezeigt haben, ist der an das Restwiderstandsgebiet anschließende Temperaturbereich für die Untersuchung der Fermi-Oberfläche auch nicht günstig, weil in diesem Bereich eine sehr starke anisotrope Streuung der Elektronen durch die Gitterschwingungen erfolgt, so daß der Hauptbeitrag zur Änderung der Leitfähigkeit im Magnetfeld von diesen Streuprozessen herrührt. Bei höheren Temperaturen, etwa oberhalb von $1/6 \Theta$, wobei Θ die Debye-Temperatur ist, nimmt der Einfluß dieser anisotropen Prozesse sehr stark ab, weil dann alle Gitterschwingungen angeregt werden. Leider liegen in diesem Temperaturbereich bei Kupfer nur Messungen^{7,8} an vielkristallinen Proben vor. Dies rührt daher, daß der Effekt, der bei den üblichen Feldstärken in diesem Temperaturbereich an sich schon gering ist, bei Einkristallen an der Grenze der Meßempfindlichkeit liegt, da bei diesen der Probendurchmesser nicht beliebig klein gemacht werden kann. Man muß deshalb schon von vornherein diejenige Einkristallorientierung herausuchen, bei welcher der Effekt möglichst groß wird. Wie dies durchzuführen ist, wird für ein kubisches Medium im Abschnitt 2 gezeigt. Im Abschnitt 3 beschreiben wir die Herstellung von Kupfereinkristallen und den Aufbau der Meßapparatur. Die vorläufigen Ergebnisse für die Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs, sowie bei Zimmertemperatur für verschiedene Einkristallorientierungen und den Vergleich mit den Messungen an vielkristallinen Proben werden wir im Abschnitt 4 bringen.

2. Die Auswahl der günstigsten Kristallorientierung

Bei der Messung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld ist der Tensor des spezifischen Widerstandes unter anderem von der Orientierung des Magnetfeldes \mathfrak{H} gegenüber den Kristallachsen abhängig.

⁶ BROSS, H.: Z. Naturforsch. **14a**, 560 (1959).

⁷ KAPITZA, P.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **123**, 292 (1929).

⁸ LAUNAY, J. DE, R. L. DOLECEK and R. T. WEBBER: J. Phys. Chem. Solids **11**, 37 (1959).

Der Einfluß der Kristallsymmetrien auf diese Richtungsabhängigkeit wurde in einer früheren Arbeit ausführlich untersucht⁹. In einem kubischen Medium ist die Änderung des spezifischen Widerstandes für eine bestimmte Stromrichtung, die durch die Richtungskosinus $\cos \alpha_1$, $\cos \alpha_2$, $\cos \alpha_3$ gegenüber den Achsenrichtungen des Einkristalls bestimmt ist, gegeben durch

$$\Delta \varrho = \frac{J_i \cdot \varrho_{ij} \cdot J_j}{J^2} - \varrho_0 = \sum_{l=1} \sum_{n=0} R_{l;n}^{(0)} H^{2l} \cdot K^{(2n)} + \left. \begin{aligned} &+ \sum_{l=1} \sum_{k=1} \sum_n R_{l;n;k}^{(2)} \cdot H^{2l} \cdot K_{ij}^{(n;2k)} \cos \alpha_i \cdot \cos \alpha_j \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Hierbei sind die kubischen Harmonischen $K^{(2n)}$ und die tensoriellen kubischen Harmonischen $K^{(n,2k)}$ von der Orientierung des Magnetfeldes abhängig. Die Bedeutung der Indizes ist aus der oben genannten Arbeit⁹ zu entnehmen, $R_{l;n}^{(0)}$ und $R_{l;n;k}^{(2)}$ sind die verallgemeinerten galvanomagnetischen Konstanten. Für $2l=2$, d.h., wenn man nur quadratische Glieder im Magnetfeld mitnimmt, geht die obige Beziehung in die bekannte Entwicklung^{10,11}

$$\Delta \varrho = b H^2 + c (H_x \cdot \cos \alpha_1 + H_y \cdot \cos \alpha_2 + H_z \cdot \cos \alpha_3)^2 + \left. \begin{aligned} &+ d (H_x^2 \cdot \cos^2 \alpha_1 + H_y^2 \cdot \cos^2 \alpha_2 + H_z^2 \cdot \cos^2 \alpha_3) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

über, wobei zwischen den Konstanten b , c , d und den von uns eingeführten Konstanten folgender Zusammenhang besteht:

$$b = R_{1;0}^{(0)} - \frac{1}{2} (R_{1;0;1}^{(2)} + R_{1;4;1}^{(2)}), \quad (3a)$$

$$c = \frac{3}{2} R_{1;0;1}^{(2)} - R_{1;4;1}^{(2)}, \quad (3b)$$

$$d = \frac{5}{2} R_{1;4;1}^{(2)}. \quad (3c)$$

Der Nachteil der vorher angegebenen Beziehungen (1) und (2) besteht darin, daß sowohl die Stromrichtung als auch das Magnetfeld auf die Einkristallachsen bezogen sind, die bei einer Drehung des Kristalls um seine Achse ihre Richtung im Raume fortwährend ändern. Es ist daher sinnvoll, ein Polarkoordinatensystem einzuführen, dessen Achse mit der Stromrichtung (Stabrichtung) übereinstimmt. Im neuen Koordinatensystem wird die Lage des Magnetfeldes durch die Polarwinkel Θ und Φ

⁹ BROSS, H.: Z. Naturforsch. **15a**, 859 (1960). Zur Vereinfachung haben wir den Index r , durch den die verschiedenen bei einem bestimmten Wert von n möglichen Funktionen unterschieden werden, weggelassen, weil dies erst ab $n=12$ notwendig wird.

¹⁰ KOHLER, M.: Ann. Physik **20**, 891 (1934).

¹¹ SEITZ, F.: Phys. Rev. **79**, 373 (1950).

beschrieben, wobei mit Θ der Winkel zwischen Magnetfeld und Stabachse bezeichnet wird. (Siehe Fig. 1, in der auch die Lage der Einkristallachsen eingezeichnet ist.) $\Theta = 0$ entspricht dabei einer Untersuchung im longitudinalen Feld, $\Theta = \pi/2$ im transversalen Feld. Bis zu quadratischen Gliedern in H ist dann die Widerstandsänderung gegeben durch*

$$\frac{\Delta \varrho}{H^2} = R_{1;0}^{(0)} + (R_{1;0;1}^{(2)} + R_{1;4;1}^{(2)} K^4) P_2^0 + \left. \begin{aligned} &+ \frac{2}{3} R_{1;4;1}^{(2)} K_1 P_2^1 \cos(\Phi - \Phi_1) + \frac{1}{6} R_{1;4;1}^{(2)} K_2 \cdot P_2^2 \cos 2(\Phi - \Phi_2) \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

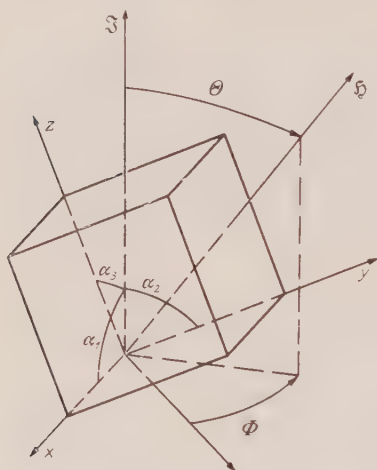


Fig. 1. Lage des Stromvektors und des Vektors der magnetischen Feldstärke in Bezug auf die Hauptachsen des kubischen Kristalls

mit

$$(K_1)^2 = 5 \left(\frac{2}{21} - \frac{9}{143} K^4 - \frac{1}{231} K^6 - \frac{2}{13} K^8 \right), \quad (4b)$$

$$(K_2)^2 = 5 \left(\frac{2}{21} - \frac{1}{13} K^4 - \frac{2}{21} K^6 + \frac{1}{13} K^8 \right). \quad (4c)$$

Die kubischen Harmonischen K^{2n} sowie die Phasenwinkel Φ_1 und Φ_2 sind dabei nur Funktionen der Einkristallorientierung. Die Kugelflächenfunktionen P_n^m sind dagegen nur vom Winkel des Magnetfeldes mit der Stabachse abhängig. Aus der Beziehung (4a) ist

zu entnehmen, daß man die galvanomagnetischen Konstanten zweiter Ordnung am besten auf folgende Weise mißt:

1. Durch Untersuchung des Transversaleffektes und seiner Winkelabhängigkeit — z.B. mit einer Fourier-Analyse — läßt sich die Linearkombination $R_{1;0}^{(0)}$, $R_{1;0;1}^{(2)}$ und die Konstante $R_{1;4;1}^{(2)}$ bestimmen, weil für $\Theta = \pi/2$

$$\frac{\Delta \varrho}{H^2} = R_{1;0}^{(0)} + \frac{1}{2} (R_{1;0;1}^{(2)} + R_{1;4;1}^{(2)} K^4) + \frac{1}{2} R_{1;4;1}^{(2)} K_2 \cos 2(\Phi - \Phi_2) \quad (5)$$

ist.

2. Die Messung im longitudinalen Feld liefert wegen

$$\frac{\Delta \varrho}{H^2} = R_{1;0}^{(0)} + R_{1;0;1}^{(2)} + R_{1;4;1}^{(2)} K^4 \quad (6)$$

* Die Richtungsabhängigkeit bis zur vierten Potenz in H ist bei TH. RICKER, Diplomarbeit Stuttgart, angegeben.

eine weitere Linearkombination aller drei galvanomagnetischen Konstanten.

Wie wir schon eingangs erwähnt haben, sind die Änderungen des elektrischen Widerstands im Magnetfeld bei höheren Temperaturen so gering, daß man von vornherein die günstigste Einkristallorientierung auswählen muß. Aus diesem Grunde haben wir die Abhängigkeit der in Gl. (4a) auftretenden Funktionen K^4 , K_1 und K_2 von der Orientierung der Kristallprobe untersucht. Den Verlauf der Höhenlinien K^4 , K_1 und $K_2 = \text{const}$ haben wir in den Fig. 2 bis 4 in stereographischer Projektion aufgezeichnet. Aus Fig. 2 ist zu entnehmen, daß man die Messung des Paralleleffektes am besten an einem $\langle 100 \rangle$ -Kristall durchführt*, weil K^4 in dieser Richtung ein Maximum hat. Zur Bestimmung der

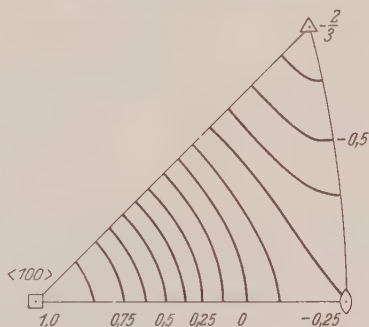


Fig. 2. Höhenlinien der Funktion K^4 in einem Orientierungsdreieck

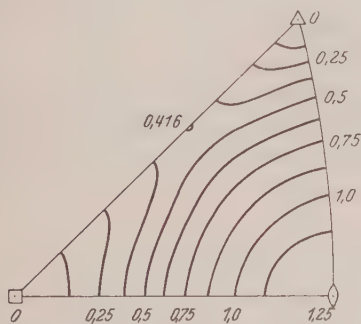


Fig. 3. Höhenlinien der Funktion K_2 in einem Orientierungsdreieck

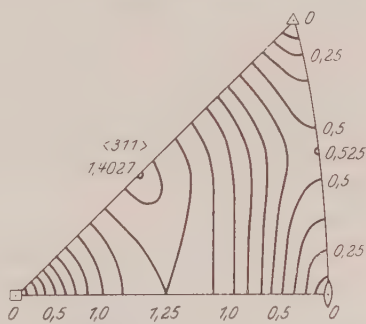


Fig. 4. Höhenlinien der Funktion K_1 in einem Orientierungsdreieck

Konstanten $R_{1;4;1}$ aus der Winkelabhängigkeit des Transversaleffektes ist ein $\langle 110 \rangle$ -Kristall am günstigsten. Diese Richtung hat außerdem den Vorteil, daß für sie die Konstante K_1 Null wird, die sich bei nicht ganz senkrechter Justierung der Probe störend bemerkbar machen würde. Die winkelunabhängige Linearkombination bestimmt man im Transversalfeld mit einem $\langle 111 \rangle$ -Einkristall. Es ist jedoch zu bemerken, daß man die Konstante $R_{1;4;1}$ am genauesten an einem $\langle 311 \rangle$ -Kristall mißt, der

* Wir nehmen hier und in den folgenden Betrachtungen an, daß die Konstante $R_{1;4;1}^{(2)}$ positiv ist, was bei Kupfer der Fall ist. Wenn sie dagegen negativ ist, nimmt man für die Untersuchung des longitudinalen Effektes einen $\langle 111 \rangle$ -Einkristall.

mit dem Magnetfeld den Winkel $\pi/4$ bildet, weil hier der Effekt um den Faktor 2,24 größer als beim Transversalfeld ist.

Zum Schluß geben wir noch eine Beziehung für die Änderung des elektrischen Widerstandes von Vielkristallen an. Falls diese keine Textur besitzen, bekommt man diese, wenn man die Beziehung (4a) über alle Einkristallorientierungen mittelt. Da dann alle K' mit $l \neq 0$ verschwinden, ergibt sich

$$\frac{\overline{\Delta \rho}}{H^2} = R_{1;0}^{(0)} + R_{1;0;1}^{(2)} \cdot P_2^0(\cos \Theta). \quad (7)$$

3. Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial stand 99,98%iges Elektrolytkupfer zur Verfügung, in dem noch 0,003% Fe, 0,001% Bi und 0,02% O_2 spektroskopisch nachgewiesen wurden. Daraus wurden nach dem Bridgman-schen¹² Schmelzflußverfahren Einkristalle von 1 mm Durchmesser und 40 mm Länge in Graphittiegeln gezüchtet. Wegen des geringen Durchmessers der Probe mußte das seither an unserem Institut benützte Verfahren^{13,14} etwas abgeändert werden: An Stelle eines einteiligen Tiegels wurde ein zweiteiliger Tiegel verwendet, der durch zwei aufschraubbare Kappen aus Graphit zusammengehalten wurde. Die zweiteilige Tiegel-form ermöglichte es auch, die Spannungsabgriffe als dünne Zapfen direkt an den Kristall zu züchten. Um die bei der Abkühlung auftretenden inneren Spannungen zu beseitigen, wurde der fertige Einkristall sorgfältig in Graphitpulver gelagert und bei 1020° C etwa eine halbe Stunde geglüht.

Einkristalle mit der gewünschten Orientierung $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ wurden mit Impflingen in der bei DIEHL¹³ beschriebenen Weise hergestellt. Da beide Orientierungen ursprünglich nicht vorhanden waren, mußten diese durch Schräglage eines benachbart orientierten Impflings hergestellt werden.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente ein wassergekühlter Magnet vom Typ Varian V 4012 A, mit dem bei einem Polabstand von 1,75 inches = 44 mm ein äußerst homogenes Feld von 12800 Oe, das durch eine elektronische Regelung auf 0,01% genau konstant gehalten wurde, erreicht werden konnte. Das für unsere Zwecke besonders hergestellte Dewar-Gefäß ruhte auf einem Stativrohr, das seinerseits drehbar in einem zweiten Stativrohr lief, so daß die Messung der Winkelabhängigkeit über eine volle Umdrehung möglich war. Eine am oberen Stativrohr

¹² BRIDGMAN, P. W.: Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 411 (1924).

¹³ DIEHL, J.: Z. Metallkde. **47**, 331 (1956).

¹⁴ BERNER, R.: Z. Naturforsch. **15a**, 689 (1960).

angebrachte Winkelteilung ermöglichte die genaue Einstellung des gewünschten Winkels. Da die Widerstandsänderung in den uns zur Verfügung stehenden Magnetfeldern nur einige Promille beträgt, wurde ein Dieselhörst-Kompensator in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer benützt*, mit dem ein Widerstand von $R_x = 2 \cdot 10^{-5} \Omega$ mit einer Genauigkeit von $0,6 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden konnte.

4. Meßergebnisse und Diskussion

Die Widerstandsänderung im Magnetfeld wurde an je zwei $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Einkristallen bei Zimmertemperatur und bei der Siedetemperatur von Sauerstoff und Stickstoff gemessen. Für diese drei Tem-

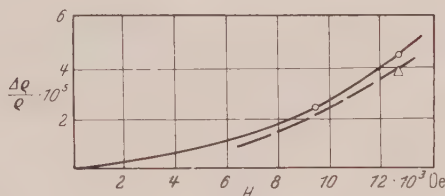


Fig. 5. Relative Änderung des elektrischen Widerstandes als Funktion der magnetischen Feldstärke bei Zimmertemperatur (○ $\langle 110 \rangle$ -Kristall Nr. 1 im Transversalfeld, △ $\langle 100 \rangle$ -Kristall Nr. 1 im Parallelfeld)

peraturen ist in Fig. 5 bis 7 die relative Widerstandsänderung als Funktion von H^2 für den Paralleleffekt an den $\langle 100 \rangle$ -Kristallen und für das

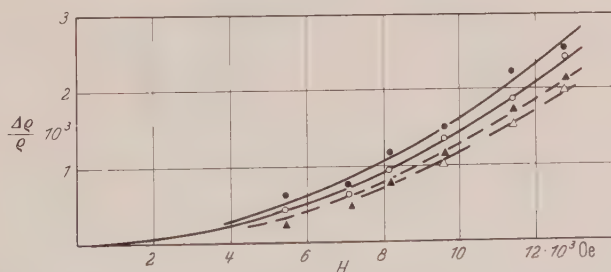


Fig. 6. Relative Widerstandsänderung bei $T = 90,2^\circ \text{ K}$ (● $\langle 110 \rangle$ -Kristall Nr. 2 im Transversalfeld, ▲ $\langle 100 \rangle$ -Kristall Nr. 2 im Parallelfeld)

Maximum des Transversaleffektes an den $\langle 110 \rangle$ -Kristallen eingezeichnet. Es ist deutlich sichtbar, daß in diesem Temperatur- und Feldstärkebereich das H^2 -Gesetz noch gut erfüllt ist. Die Winkelabhängigkeit des Transversaleffektes an einem $\langle 110 \rangle$ -Kristall ist in Fig. 8 dargestellt.

* Dieselhörst-Kompensator mit fünf Dekaden von OTTO WOLFF, Berlin; Spiegelgalvanometer der Firma Kipp, Holland, Typ Zernicke Zc mit 3 in Skalenabstand.

Das Polardiagramm zeigt die Meßpunkte einer Meßreihe von 30° zu 30° und die daraus mit der harmonischen Analyse berechnete Kurve $A_0 + A_2 \cdot \cos 2\Phi$. Die äußere Kurve entspricht der Temperatur des

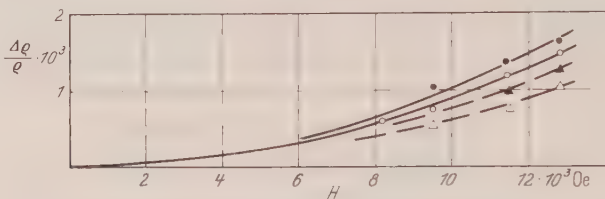


Fig. 7. Relative Widerstandsänderung der Kupfereinkristalle bei $T = 77,3^\circ \text{ K}$

flüssigen Sauerstoffs, die innere der des flüssigen Stickstoffs. Eine Winkelabhängigkeit bei Zimmertemperatur konnte nicht festgestellt werden.

In der Tabelle sind für verschiedene Versuchstemperaturen die aus mehreren Messungen nach den Gln. (5) und (6) ermittelten Werte

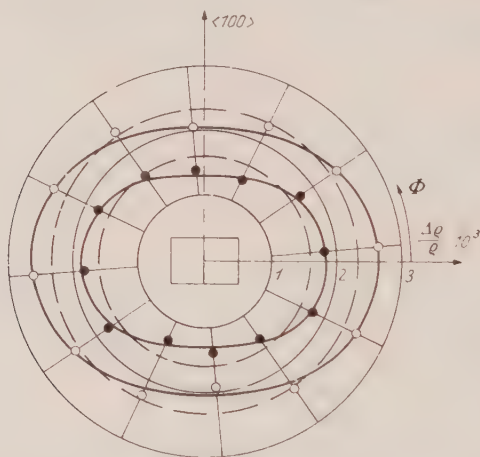


Fig. 8. Polardiagramm der relativen Widerstandsänderung beim Drehen um die Stromrichtung (\circ $\langle 110 \rangle$ -Kristall Nr. 2 bei $T = 90,2^\circ \text{ K}$, \bullet bei $T = 77,3^\circ \text{ K}$; in der Mitte ist die zugehörige Lage einer kubischen Elementarzelle eingezeichnet)

$R_{1;0}^{(0)}$, $R_{1;0;1}^{(2)}$ und $R_{1;4;1}^{(2)}$ zusammengestellt. Die daraus nach Gl. (7) berechneten Werte a_{\perp} und a_{\parallel} für Vielkristalle sind in der 4. und 5. Spalte angegeben*. Hierdurch können wir prüfen, ob unsere Meßergebnisse mit den seither bekannten Vielkristalldaten übereinstimmen.

* Es ist

$$\varrho \cdot a_{\perp} = R_{1;0}^{(0)} - \frac{1}{2} R_{1;0;1}^{(2)},$$

$$\varrho \cdot a_{\parallel} = R_{1;0}^{(0)} + R_{1;0;1}^{(2)}.$$

Tabelle

$T (^{\circ}\text{K})$	$\frac{1}{e} R_{1;0}^{(0)} (\text{Oe}^{-2})$	$\frac{1}{e} R_{1;0;1}^{(2)} (\text{Oe}^{-2})$	$\frac{1}{e} R_{1;4;1}^{(2)} (\text{Oe}^{-2})$	$a_{ } (\text{Oe}^{-2})$	$a_{\perp} (\text{Oe}^{-2})$
293	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$-0,2 \cdot 10^{-13}$	$0,1 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
90,2	$12,3 \cdot 10^{-12}$	$-2,5 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$13,5 \cdot 10^{-12}$
77,3	$7,0 \cdot 10^{-12}$	$-2,1 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$

Aus den neueren Messungen von DE LAUNAY et al.⁸ entnimmt man für die Konstante $a_{\perp} = 2,52 \cdot 10^{-13} \text{ Oe}^{-2}$. Dieser Wert stimmt wesentlich besser mit dem von uns berechneten Mittelwert überein als der von GRUNMACH¹⁵ angegebene Wert $a_{\perp} = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ Oe}^{-2}$. Da der elektrische

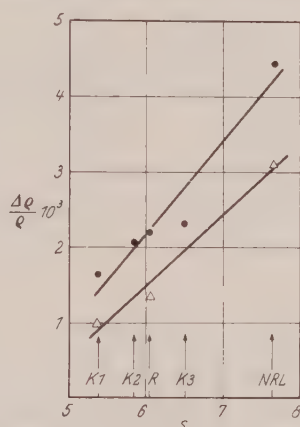


Fig. 9. Vergleich der relativen Widerstandsänderung bei $T = 77,3^{\circ} \text{ K}$ und $HS = 10^5 \text{ Oe}$ mit anderen Messungen (● Transversaleffekt, Δ Paralleleffekt als Funktion des Verhältnisses $S = \rho_{273^{\circ}} \text{ zu } \rho_{77,3^{\circ}}$)

Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs schon ziemlich stark von den statischen Gitterfehlern beeinflusst wird, können wir unsere Mittelwerte in diesem Temperaturgebiet nicht einfach mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen vergleichen. Wir haben daher wie DE LAUNAY et al.⁸ in Fig. 9 die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld als Funktion der Größe S , die das Verhältnis des Widerstandes bei 0° C zum Widerstand bei $T = 77,3^{\circ} \text{ K}$ ist, für den Wert $HS = 10^5 \text{ Oe}$ angegeben. Die mit K_1 , K_2 und NRL bezeichneten Meßpunkte sind die Werte von KAPITZA⁷ bzw. von DE LAUNAY et al.⁸, wobei die Bezeichnung von den zuletzt genannten Autoren übernommen wurde. Mit R haben wir den gemittelten Wert unserer Untersuchung bezeichnet. Wie aus der Fig. 9 ersichtlich ist, sind unsere gemittelten Werte mit den übrigen Messungen verträglich. Es ist jedoch zu bemerken, daß die von uns angegebenen Werte für die galvanomagnetischen

¹⁵ GRUNMACH, L.: Ann. Phys. **22**, 141 (1907).

Konstanten bei flüssiger Luft und flüssigem Stickstoff nur als Richtwerte für die Konstanten des reinen Kupfers angesehen werden können, weil das Verhältnis S unserer Probe im Vergleich zu der Probe *NRL* wesentlich kleiner ist*. Wir hoffen jedoch, die genaueren Werte mit Hilfe eines größeren Magneten in absehbarer Zeit angeben zu können.

Die Verfasser freuen sich, daß sie diese Arbeit Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER zu seinem 60. Geburtstag widmen können, der diese Untersuchungen durch viele Hinweise wesentlich gefördert hat. Sie danken ferner Herrn Professor TH. FÖRSTER, der den Varian-Magneten seines Institutes zur Verfügung gestellt hat, Herrn Dr. W. SCHÜLE für viele praktische Ratschläge und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

* Wie eine spätere Untersuchung gezeigt hat, ist diese Widerstandserhöhung beim Ziehen bzw. nachfolgenden Glühen wahrscheinlich durch gelöste C-Atome entstanden.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Dispersionsmessungen an CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung

Von
R. GEICK

Mit 11 Figuren im Text
(Eingegangen am 10. April 1961)

Im Bereich der ultraroten Eigenschwingung von CsBr, im Spektralbereich von 30 bis 275 μ , wurden die Durchlässigkeit von CsBr-Schichten und das Reflexionsvermögen von CsBr bei nahezu senkrechter Inzidenz gemessen. Wegen der starken Änderung der optischen Konstanten in diesem Bereich wurden für die Durchlässigkeitsmessungen Schichten mit Dicken von 0,2 μ bis 1 cm benötigt. Aus den Ergebnissen dieser Messungen wurden für den Bereich von 30 bis 275 μ die optischen Konstanten von CsBr ermittelt. Obwohl CsBr eine etwas andere Kristallstruktur hat, ist sein Dispersionsverhalten analog dem der bisher untersuchten Alkalihalogenide wie LiF, NaCl usw.

Einleitung

In den letzten 30 Jahren sind zahlreiche Arbeiten^{1 12} ausgeführt worden, um die optischen Konstanten von Alkalihalogeniden im Bereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen zu ermitteln. Die hauptsächlich bisher untersuchten Materialien LiF, NaF, NaCl, KCl und KBr gehören ihrer Kristallstruktur nach dem NaCl-Typ an. In der vorliegenden Arbeit wurde eine derartige Untersuchung an CsBr, das wie CsCl kristallisiert, ausgeführt. Es sollte dabei insbesondere festgestellt werden, ob das Dispersionsverhalten eines Alkalihalogenids vom CsCl-Typ ähnlich dem derjenigen vom NaCl-Typ ist oder ob bei CsBr neuartige Erscheinungen im Verlauf der optischen Konstanten auftreten. Bekannt-

¹ CZERNY, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930).

² BARNES, R.B., u. M. CZERNY: Z. Physik **72**, 447 (1931).

³ BARNES, R.B.: Z. Physik **75**, 723 (1932).

⁴ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **85**, 269 (1933).

⁵ MENTZEL, A.: Z. Physik **88**, 178 (1934).

⁶ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **90**, 457 (1934).

⁷ HOHLS, W.: Ann. Physik **29**, 433 (1937).

⁸ GENZEL, L., u. M. KLIER: Z. Physik **144**, 25 (1956).

⁹ CALIFANO, S., u. M. CZERNY: Z. Physik **150**, 1 (1958).

¹⁰ KLIER, M.: Z. Physik **150**, 49 (1958).

¹¹ HEILMANN, G.: Z. Physik **152**, 368 (1958).

¹² BELL, E.E., and R.L. BROWN: Thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio 1959.

lich haben sich bisher folgende Erscheinungen als typisch für das Dispersionsverhalten eines Alkalihalogenids im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung erwiesen: Auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung klingt die Absorption nach kürzeren Wellen hin sehr schnell und bei allen Substanzen gleichartig ab. Neben dem der Eigenschwingung zugehörigen Hauptmaximum der Absorption treten im Absorptionsverlauf sowohl auf der kurzwelligen als auch auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung Nebenmaxima bzw. Haltepunkte auf.

Zur Ermittlung der optischen Konstanten von CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung, d.h. im Bereich von 30 bis 275 μ , wurden Durchlässigkeitsmessungen an Schichten geeigneter Dicke und Messungen des Reflexionsvermögens bei nahezu senkrechter Inzidenz ausgeführt. In diesem Spektralbereich wurde schon früher von R.B. BARNES³ die Durchlässigkeit von CsBr-Aufdampfschichten gemessen, um die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung zu bestimmen. W.M. SINTON und W.C. DAVIS¹³ haben im Bereich von 80 bis 200 μ für Filterungszwecke das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte bestimmt. Andere Untersuchungen an CsBr wurden im wesentlichen in kürzerwelligen Spektralbereichen (nahes Ultrarot — 35 μ) ausgeführt, um die Durchlässigkeit dickerer CsBr-Schichten^{14,15} und um den Brechungsindex von CsBr¹⁶ zu ermitteln. Damit sollte festgestellt werden, inwieweit CsBr im Ultraroten als Prismenmaterial in Frage kommt.

1. Apparativer Teil

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einem evakuierbaren Ultrarotspektrometer ausgeführt, das bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurde¹⁷⁻²⁰. Es wurde für die Durchlässigkeitsmessungen am optischen Teil der Apparatur nichts geändert. Für Messungen des Reflexionsvermögens dagegen mußte der Strahlengang ein wenig abgeändert werden (vgl. Fig. 1), damit das Reflexionsvermögen bei nahezu senkrechter Inzidenz gemessen werden konnte. Aus Fig. 1 ist auch zu ersehen, wo die Proben bei Durchlässigkeitsmessungen und bei Reflexionsmessungen im Strahlengang angeordnet wurden. Der Einfallswinkel für die Strahlung, die auf die Reflexionsprobe bzw. auf den Referenzspiegel fällt, beträgt 10 bis 15°.

¹³ SINTON, W.M., and W.C. DAVIS: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 503 (1954).

¹⁴ PLYLER, E.K., and F.P. PHELPS: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 209 (1951).

¹⁵ ACQUISTA, N., and E.K. PLYLER: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 977 (1953).

¹⁶ RODNEY, W.S., and R. J. SPINDLER: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 431 (1952).

¹⁷ GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954).

¹⁸ GENZEL, L.: Habil.-Schr. Frankfurt (Main) 1955.

¹⁹ GENZEL, L.: Z. Physik **144**, 311 (1956).

²⁰ ECKHARDT, W.: Z. Physik **160**, 121 (1960).

Gegenüber früheren Arbeiten an dem Ultrarotspektrometer wurde die Vorfilterung der Strahlung, die bei Gitterspektrometern zur Unterdrückung der Spektren unerwünschter Ordnungen nötig ist, teilweise verbessert. Für den bisher nicht zu Messungen ausgenutzten Spektralbereich von 30 bis 70 μ mußten neue Filterkombinationen gefunden werden. In Tabelle 1 sind die bei den vorliegenden Messungen benutzten Filterkombinationen zusammengestellt. Die mit einer solchen Filterung erzielten Grundintensitätskurven zeigt Fig. 2. Dabei sind auch das für die optische Auflösung des Spektrometers maßgebliche Wellenlängenäquivalent der Spaltbreite $\Delta\lambda_{\text{Spalt}}$ und das für die zeitliche Auflösung bei einer Registrierung maßgebliche Wellenlängenäquivalent der Zeitkonstante des elektronischen Systems $\Delta\lambda_{\text{RC}}$ angegeben.

Der Nachweis der mit 12,5 Hz modulierten Strahlung erfolgte in der gleichen Weise, wie sie in den früheren Arbeiten¹⁷⁻²⁰ beschrieben wurde. Als Strahlungsempfänger wurden wie bisher Bolometer geringer Trägheit^{*21} benutzt. Am elektronischen Teil der Apparatur zur Verstärkung, Demodulation und Registrierung des der Strahlungsintensität am Bolometer entsprechenden elektrischen Signals wurde nur eine Änderung vorgenommen. Der Verstärker des von einer Photozelle, die mit Wechsellicht der gleichen Frequenz bestrahlt wurde, gelieferten Referenzsignals zum Betrieb des mechanischen Gleichrichters wurde ein wenig verbessert^{**}.

Sowohl die Durchlässigkeitsmessungen als auch die Messungen des Reflexionsvermögens wurden bei den vorliegenden Messungen in folgender Weise durchgeführt: Es wurden das Signal der Intensität ohne Probe, das Signal der Intensität mit Probe

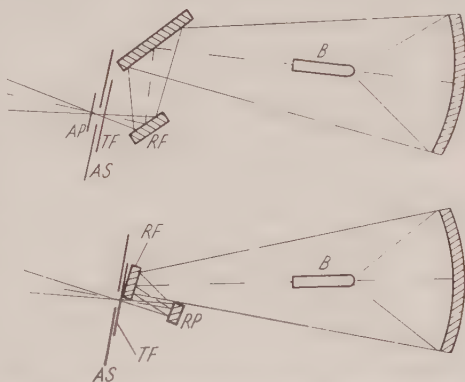


Fig. 1. Strahlengang des Spektrometers vom Austrittsspalt zum Bolometer bei Durchlässigkeitsmessungen (obere Hälfte der Figur) und bei Messungen des Reflexionsvermögens (untere Hälfte der Figur). AS Austrittsspalt, TF Transmissionsfilter, RF Reflexionsfilter, AP Absorptionsprobe, RP Reflexionsprobe, B Bolometer. Der Strahlengang vom Strahler zum Austrittsspalt ist bei den vorliegenden Messungen so geblieben, wie er in früheren Arbeiten von GENZEL und ECKHARDT¹⁷⁻²⁰ ausführlich dargestellt wurde

* Hersteller der Bolometer: Physikalisch-Technische Werkstätten Professor HEIMANN, Wiesbaden-Dotzheim.

** Übersichtliches Blockschaltbild der gesamten elektronischen Anordnung s. bei²⁰. Wegen technischer Einzelheiten und ausführlichen Schaltplans des Referenzsignalverstärkers sei auf²² verwiesen.

²¹ CZERNY, M., W. KOFINK u. W. LIPPERT: Ann. Physik 8, 65 (1951).

²² GEICK, R.: Diplomarbeit Frankfurt (Main) 1959.

Tabelle 1. Filterkombinationen

Bereich	a) Gitterkonstante d b) Ordnung h des Spektrums c) Strahler d) Modulatormaterial	Reflexionsfilter	Transmissionsfilter ¹⁾
NaF-Bereich 28 bis 38 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 3$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{NaF}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 2,5 mm KBr
NaCl-Bereich 40 bis 60 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 2$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{NaCl}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 2,5 mm Paraffin-CsBr-Gemisch ^{o)} 0,5 mm kristalliner Quarz ⁿ⁾
KCl-Bereich 50 bis 75 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 2$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{KCl}$	0,2 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 1,5 mm Paraffin-RuBr-CsBr-Gemisch ^{o)} 1,9 mm kristalliner Quarz
KBr-Bereich 60 bis 110 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 1$ c) thermischer Strahler ^{m)} oder Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KBr}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
KJ-Bereich 70 bis 130 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KJ}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
105 μ -Filter- gitter-Bereich 60 bis 120 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times$ Echelette- gitter $d = 105\mu$ in 0. Ordnung	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
KRS 5- Bereich 85 bis 170 μ	a) $d = 158,75\mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KRS 5}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾ 4,8 mm kristalliner Quarz
200 μ -Filter- gitter-Bereich 140 bis 275 μ	a) $d = 312,5\mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$2 \times$ Echelette- gitter $d = 200\mu$ in 0. Ordnung	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾ 1,5 mm Paraffin-CsBr-KBr-Gemisch ^{o)}

1) Außer den angegebenen Transmissionsfiltern befand sich stets 0,5 mm kristalliner Quarz als Empfängerfenster im Strahlengang.

m) Selbstangefertigter Strahler nach ²³.

n) Mit einem Paraffinüberzug versehen zur Entspiegelung und zur Verminderung von Durchlässigkeitsschwankungen infolge Interferenzerscheinungen in der Platte.

o) Die Mischfilter wurden durch Aufschwemmen der betreffenden, fein pulverisierten Substanzen in einer Paraffinschmelze und Gießen der Mischung in eine Schablone hergestellt.

p) Bezugsquelle: Farbwerke Hoechst AG.

²³ GENZEL, L., u. N. NEUROTH: Z. Physik **134**, 127 (1953).

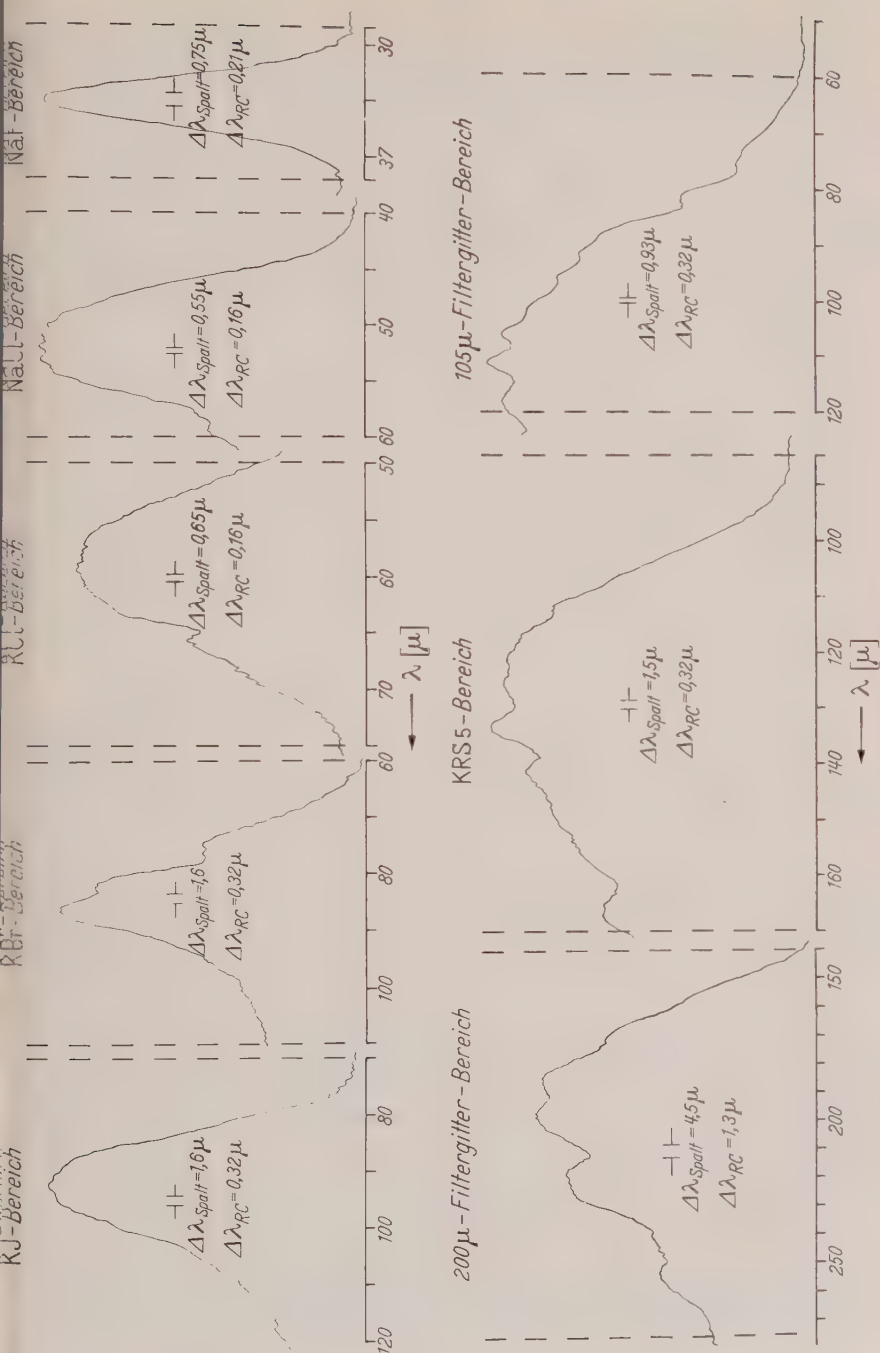


Fig. 2. Grundspektren

im Strahlengang und der Nullpunkt registriert. Die dazu benutzte Probenwechselvorrichtung* erlaubt es, nahezu gleichzeitig die beiden genannten Intensitäten zu messen (vgl. Fig. 3). Das geschieht, indem alle 48 sec die Probe durch einen von einem Synchronmotor angetriebenen Schwenkmechanismus in den Strahlengang gebracht wird und dort 24 sec verbleibt. Für Messungen des Reflexionsvermögens sind die Probe und der Vergleichsspiegel übereinander auf einem Wagen angebracht, der in einer senkrechten Führung von dem oben genannten Schwenkmechanismus so bewegt wird, daß sich entweder die Probe oder der Vergleichsspiegel im Strahlengang befindet. Der im elektrischen Teil der Apparatur als integrierender Teil angeordnete RC -Tiefpaß mit Zeitkonstanten von 32 sec bis über 100 sec wird für den Probenwechselbetrieb mit zwei Kapazitäten ausgestattet, die abwechselnd alle

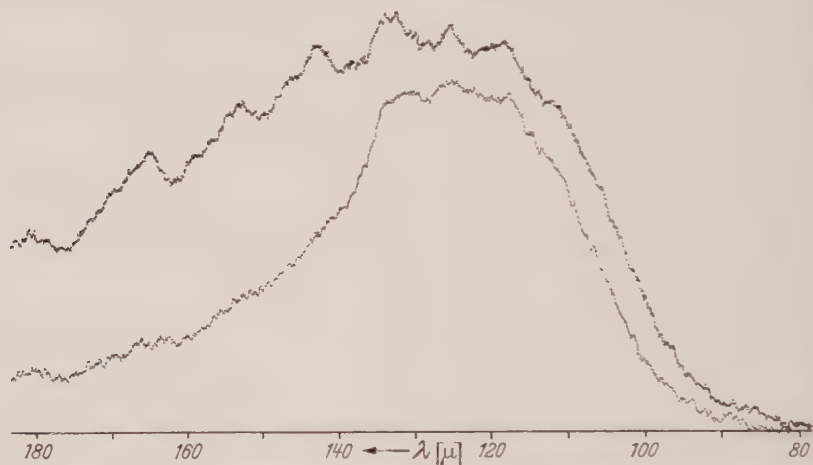


Fig. 3. Beispiel für eine Probenwechselregistrierung (Bestimmung des Reflexionsvermögens einer CsBr-Reststrahlenplatte). Obere Kurve: Grundspektrum im KRS 5-Bereich. Untere Kurve: zusätzlich eine Reflexion an CsBr

24 sec, synchron zum Schwenken der Probe, von einem Synchronschalter an den Signalpfad geschaltet werden. So wird eine Kapazität nur mit dem Signal der Intensität ohne Probe, die andere nur mit dem Signal der Intensität mit Probe aufgeladen. Da jede von beiden nur während der Hälfte einer Probenwechselperiode eingeschaltet ist, wirkt sie in bezug auf die zeitliche Auflösung so, als ob eine doppelt so große Kapazität im Tiefpaß vorhanden wäre. Für die Rauschbegrenzung ist jedoch der tatsächliche Wert der Kapazität maßgebend. Darum ist die Meßzeit zu verdoppeln, wenn man bei einer Probenwechselregistrierung das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis und die gleiche zeitliche Auflösung wie bei einer entsprechenden einfachen Registrierung erzielen will. Der wesentliche Vorteil beim Probenwechselverfahren liegt darin, daß dabei eine Konstanz der Strahleremission, der Empfängerempfindlichkeit, der Signalverstärkung usw. von nur 48 sec erforderlich ist.

Als Meßwert für die Durchlässigkeit bzw. für das Reflexionsvermögen ist der jeweilige Quotient von Intensität mit Probe zu Intensität ohne Probe im Strahlengang anzusehen. Das gemessene Reflexionsvermögen

* Die Probenwechselvorrichtung wurde im wesentlichen von Herrn Dipl.-Phys. G. SPERLING im Rahmen einer früheren Arbeit konstruiert.

ist das Reflexionsvermögen der betreffenden Substanz relativ zu dem Reflexionsvermögen eines frisch aufgedampften Aluminiumspiegels. Letzteres wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit zu 100% angenommen.

2. Herstellung der Schichten für die Durchlässigkeitsmessungen

Da sich die optischen Konstanten einer Substanz im Bereich der ultraroten Eigenschwingung stark ändern, war es zur Durchführung der Durchlässigkeitsmessungen an CsBr im Bereich von 30 bis 275 μ nötig, Schichten mit Dicken von 0,2 μ bis 1 cm zur Verfügung zu haben. Bekanntlich lassen sich die optischen Konstanten aus Durchlässigkeitsmessungen am genauesten ermitteln, wenn die Durchlässigkeit der untersuchten Schichten zwischen 20 und 70% liegt und wenn mehrere Schichten bei einer bestimmten Wellenlänge untersucht werden. Darum war es erforderlich, eine relativ große Anzahl von Schichten mit einer entsprechenden Abstufung der Schichtdicken in dem oben angegebenen Bereich herzustellen. Die dünnsten Schichten waren im Hochvakuum auf Zaponlackmembranen aufgedampfte CsBr-Schichten (Dicken von 0,2 bis 2,5 μ). Schichten mit Dicken von 25 μ bis 1 mm wurden durch Dünnschleifen aus dickeren CsBr-Platten hergestellt. Die Schichten mit Dicken von 1 mm bis 1 cm schließlich konnten bei der einschlägigen Industrie gekauft werden.

a) Aufdampfschichten. Um die zur Messung der Durchlässigkeit im engeren Bereich der ultraroten Eigenschwingung erforderlichen, sehr dünnen Schichten herzustellen, wurde CsBr im Hochvakuum auf Zaponlackmembranen aufgedampft. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in die Aufdampfapparatur eine Vorrichtung eingebaut, mit der man die Membran und die Schicht während des Aufdampfens erwärmen kann. Hinter der Membran wurde in etwa 0,2 mm Abstand eine Messingplatte angeordnet, die mittels flüssigem Paraffin von einer elektrischen Heizspirale erwärmt wurde. Die im folgenden angegebenen Temperaturen wurden stets im flüssigen Paraffin gemessen. Von einer direkten Messung der Schichttemperatur wurde abgesehen.

Es wurden einige Vorversuche angestellt, um die günstigste Aufdampfmethode herauszufinden. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die zu diesem Zweck hergestellten Schichten und ihre Herstellungsart. Fig. 4 zeigt die Durchlässigkeitskurven dieser Schichten. Alle Schichten waren zunächst glasklar. Bei den Schichten Nr. 1, 3, 4 und 6 trat eine starke Trübung ein, sobald die Zimmerluft in die Aufdampfapparatur strömte. Bei diesen Schichten betrug die Temperatur während des Lufteinlassens 20 bzw. 50° C. Bei den Schichten Nr. 8 und 10 betrug die entsprechende Temperatur 90 bzw. 120° C. Sie wurden bei Berührung mit feuchter Zimmerluft nur schwach trübe. Auch die Schicht Nr. 11,

Tabelle 2. Zur Herstellung der Aufdampfschichten

CsBr-Schicht Nr.	Gewicht der Schicht (mg)	Aus dem Gewicht berechnete Dicke der Schicht (μ)	Angaben zur Herstellung der Schicht	
			Temperatur während des Aufdampfens der Schicht ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatur während des Lufteinlassens in die Aufdampfapparatur ($^{\circ}\text{C}$)
1	9,45	0,606	20	20
3	4,35	0,279	20	20
4	16,34	1,045	80	50
6	6,41	0,410	90	50
8	12,86	0,823	130	90
10	5,38	0,344	20	120
11	7,08	0,453	20	20*

* Bei dieser Schicht wurde nach dem Aufdampfen in die Apparatur Luft eingelassen, die mit CaCl_2 getrocknet war.

die nicht thermisch behandelt, aber zunächst nur mit getrockneter Luft in Berührung gebracht wurde, trübte nur wenig ein. Vergleicht man noch die Durchlässigkeitskurven der genannten Schichten, so scheint auf Grund dieser Erfahrungen eine Schädigung der frisch aufgedampften Schicht durch den Wasserdampf der Luft vorzuliegen. Aus

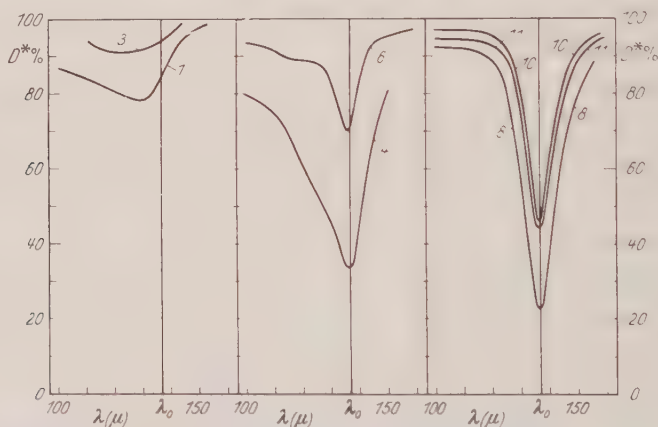


Fig. 4. Durchlässigkeit von CsBr-Schichten, die in verschiedener Weise aufgedampft wurden. Die Ziffern an den Kurven entsprechen den Nummern der Schichten im Text und in Tabelle 2, wo die Herstellungsdaten und die Schichtdicken zusammengestellt sind

den Durchlässigkeitskurven (Fig. 4) ist weiter zu ersehen, daß eine Erwärmung der Schichten während des Aufdampfens wesentliche Änderungen im Verlauf der Durchlässigkeiten dieser Schichten bewirkte. Bei gleicher Schichtdicke ergab sich eine geringere Minimaldurchlässigkeit und ein engerer Bereich verminderter Durchlässigkeit. Als geeignet für Messungen zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden die

Schichten Nr. 8 und 10 angesehen. Die Norm für die Herstellung weiterer geeigneter Schichten war: Beim Aufdampfen betrug die Temperatur 120 bis 130° C, beim Belüften der Hochvakuumapparatur etwa 90° C. Das Aufdampfen selbst wurde relativ langsam ausgeführt und dauerte bei den dicksten Schichten etwa 1 Std. Die noch warmen Schichten wurden so wenig wie möglich der Zimmerluft ausgesetzt und alsbald in das Vakuumspektrometer gebracht. Nach 12stündigem Aufenthalt in der mit P_2O_5 getrockneten Luft des auf 0,1 Torr evakuierten Spektrometers war kein Einfluß der Zimmerluft auf die Schicht mehr festzustellen. Auch eine längere Einwirkung (z. B. 1 Std) änderte dann keineswegs den Durchlässigkeitsverlauf der Schichten. Das deutet darauf hin, daß die Schichten sich gleich nach dem Aufdampfen in einer Art labilem Zustand befinden und erst nach einer Alterung in einen stabilen Zustand übergehen*. Die Durchlässigkeitskurven der zu den eigentlichen Messungen benutzten Schichten haben alle einen analogen Verlauf (Fig. 8 auf S. 515). Durch Beobachten der Interferenzfarben während des Aufdampfens gelang es, mehrere Schichten von annähernd gleicher Dicke herzustellen. Die Durchlässigkeitskurven dieser Schichten zeigen die Reproduzierbarkeit des beschriebenen Aufdampfverfahrens und der anschließenden Durchlässigkeitsmessung mit dem Spektrometer.

Die Dicke der CsBr-Schichten wurde durch Wägung auf einer Mikrowaage bestimmt. Nach der Untersuchung mit dem Spektrometer wurde die Schicht zusammen mit der Zaponlackmembran gewogen, wobei die Schicht zerstört werden mußte. Daher wurde nicht jede einzelne Zaponlackmembran vor dem Bedampfen gewogen, sondern es wurde ein mittlerer Wert für das Gewicht einer unbedampften Membran ermittelt. Die Schwankungen im Membrangewicht wirken sich jedoch nur in geringem Maße auf die Ergebnisse für die Dicke der CsBr-Schicht aus, weil CsBr ein größeres spezifisches Gewicht als die Membran hat und daher die Schicht weit schwerer als die Membran ist. Für die Berechnung der Dicke der Schicht aus dem Gewicht und der Fläche wurde das spezifische Gewicht von kompaktem CsBr benutzt.

Es mußten relativ dicke Zaponlackmembranen verwandt werden, da zu dünne Membranen bei Erwärmung und Belastung durch CsBr zerrissen. Bis zu einer Belastung von 0,5 mg/cm² erwiesen sich etwa 0,5 μ dicke Membranen allen Anforderungen gewachsen. Darüber hinaus wurden etwa 2 μ dicke Membranen verwandt. Sowohl die dünneren als auch die dickeren Membranen erwiesen sich im Bereich von 100 bis 170 μ als hundertprozentig strahlungsdurchlässig.

* Vgl. dazu²⁴. Dort ist auch weitere Literatur, speziell über das Kristallwachstum von Alkalihalogenidaufdampfschichten, angegeben.

²⁴ MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Stuttgart 1950, und Teil II, Stuttgart 1955.

b) **Dünnschliffe.** CsBr-Schichten mit einer Dicke zwischen 25 μ und 1 mm wurden mittels einer Schabetechnik aus 2 mm dicken Platten hergestellt. Auf diese Weise stellten sich bereits CZERNY u. Mitarb.¹ dünne NaCl-Schichten her, um die optischen Konstanten von NaCl in der Umgebung der Eigenschwingung zu bestimmen.

Von einem nahezu würfelförmigen CsBr-Block (Kantenlänge etwa 20 mm) wurden mit einer Kreissäge 2 mm dicke Platten abgesägt. Diese wurden einseitig plan geschliffen und poliert. Die zum Dünnschleifen benutzte Apparatur war die gleiche wie die schon früher von CZERNY u. Mitarb. ausführlich beschriebene. Bei CsBr, das weicher als NaCl ist, mußte die als Schabewerkzeug benutzte Rasierklinge kürzer als bei NaCl eingespannt werden, so daß die Einspannvorrichtung etwa 2 mm von der Klinge freiließe. Klingen von 0,1 mm Dicke haben sich bei CsBr gegenüber 0,08 mm dicken Klingen als geeigneter erwiesen. Bekanntlich gehört CsBr zu den wenigen Alkalihalogeniden, die nicht spaltbar sind. Darum ist die Gefahr des Spaltens der schon ziemlich dünnen Platte, die bei NaCl relativ groß ist, bei CsBr nicht gegeben. Dafür ist CsBr leicht plastisch zu verformen. Durch die einseitige Bearbeitung trat bei Schichtdicken unterhalb 50 μ stets eine Verformung derart auf, daß die Platte sich von der Unterlage emporwölbte. Es wurde davon abgesehen, die CsBr-Platte mit ihrer gesamten Fläche auf die Unterlage zu kitten, weil einmal die vom Klebemittel gebildete Zwischenschicht leicht keilförmig wird und weil zum anderen eine Einwirkung des zum Ablösen benutzten Lösungsmittels auf die dünne Schicht befürchtet wurde. Das oben genannte Emporwölben der Schicht erforderte, daß das Weiterschleifen sehr vorsichtig vonstatten gehen mußte. Die Rasierklinge hatte dabei nicht nur CsBr abzuschaben, sondern sie mußte erst die Schicht auf die Unterlage drücken, was keinen Schaden anrichtete, weil CsBr-Schichten in Dicken unter 100 μ biegsam wie Folien aus organischen Kunststoffen sind. Wenn die Wölbung der Schicht jedoch zu stark wurde, geschah es leicht, daß die Rasierklinge in der Schicht festhakte und die Schicht zerriß. Wegen des starken Emporwölbens und Zerreißens gelang es nicht, CsBr-Schichten herzustellen, die dünner als 28 μ waren.

Die Dicke der Schichten wurde durch Wägung auf einer Analysenwaage bestimmt. Während des Dünnschleifens wurde die Dicke der Schicht laufend mit einem Abbeschen Tiefentaster kontrolliert, indem der Höhenunterschied zwischen der Unterlage und der Oberseite der Schicht gemessen wurde.

c) **Käuflich erworbene Schichten.** Die bei den vorliegenden Untersuchungen verwandten CsBr-Platten, die 1,5 mm dick und dicker waren, wurden käuflich erworben. Sie waren planparallel geschliffen und beidseitig poliert. Die Dicke dieser Platten wurde mit einem Abbeschen Tiefentaster bestimmt. Die dabei auftretende Unsicherheit von einigen μ kann bei Dicken über 1 mm in Kauf genommen werden.

3. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung

Mit dem genannten Ultrarotspektrometer wurde die Durchlässigkeit der verschiedenen CsBr-Schichten gemessen. Und zwar ist der Meßwert die Durchlässigkeit D^* , die sich unter Einschluß von Reflexionsverlusten, Interferenzen durch Mehrfachreflexion usw. ergibt. Die Durch-

lässigkeit D bei verschwindender Reflexion beinhaltet dagegen nur die Absorptionsverluste:

$$D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}} \quad (1)$$

Dabei ist d die Schichtdicke und k der Absorptionskoeffizient der Platte, während λ die Vakuumwellenlänge der senkrecht einfallenden Strahlung ist. Grundsätzlich genügt es zur Bestimmung der optischen Konstanten n und k , die Durchlässigkeit von mindestens zwei Platten

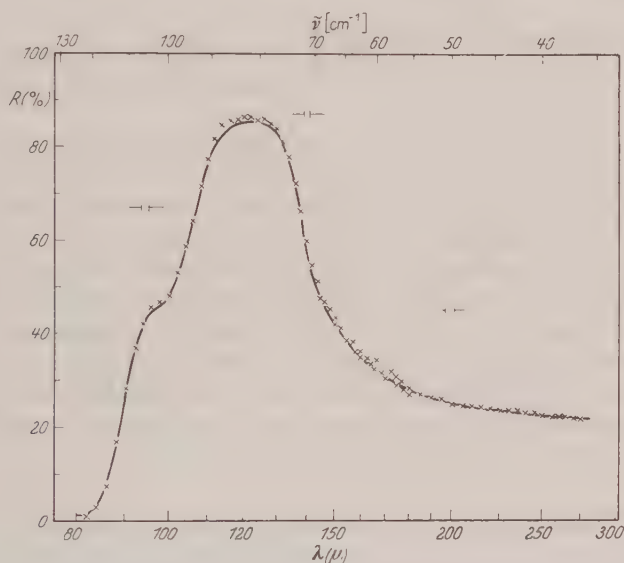


Fig. 5. Das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven)

zu messen. Man erhält jedoch genauere Werte für n und k , wenn zu deren Bestimmung eine Messung des Reflexionsvermögens und die Messung der Durchlässigkeit von mindestens einer Platte miteinander kombiniert werden. Darum wurde das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte bei nahezu senkrechter Inzidenz im Spektralbereich von 80 bis 275 μ gemessen (Fig. 5). Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus 8 bis 10 Registrierungen. Im Bereich von 30 bis 80 μ waren wegen des geringen Reflexionsvermögens von CsBr keine Messungen möglich.

Das Reflexionsvermögen für senkrechte Inzidenz hängt in folgender Weise von den optischen Konstanten des betreffenden Materials ab:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{und im Falle } n \gg k \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit D^* und den optischen Konstanten sowie der Schichtdicke d ist wesentlich komplizierter¹:

$$D^* = \frac{[(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi] D}{(1-RD)^2 + 4RD \sin^2 \left(\psi - \frac{\alpha}{2} \right)}. \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

$$\psi = \text{die Phase von } r = \frac{1 - (n - ik)}{1 + (n - ik)}. \quad \text{Es ist } \operatorname{tg} \psi = \frac{2k}{1 - (n^2 + k^2)}.$$

$$\alpha = \frac{4\pi n d}{\lambda}.$$

R = das Reflexionsvermögen der Platte [vgl. Gl. (2)].

D = die Durchlässigkeit der Platte bei verschwindender Reflexion [vgl. Gl. (1)].

Während man Gl. (2) nach n und k auflösen kann, ist das bei Gl. (3) nicht möglich. Man ist daher bei der Auswertung der Durchlässigkeitsmessungen darauf angewiesen, entweder eine hinreichend genaue Näherung zu Gl. (3) zu benutzen, die sich nach n und k auflösen läßt, oder durch mühevolles probeweises Einsetzen von n - und k -Werten in Gl. (3) die optischen Konstanten zu ermitteln. Die Auswertung der vorliegenden Messungen erfolgte mit Hilfe von geeigneten Näherungen zu Gl. (3), die allerdings nur in einem engeren Gültigkeitsbereich anwendbar sind. Darum konnte nicht im gesamten Bereich von 30 bis 275 μ eine einheitliche Methode, sondern es mußten in kleineren Teilbereichen verschiedene, den Näherungen zu Gl. (3) angepaßte Methoden benutzt werden.

a) Die Auswertung der Meßergebnisse auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung. Auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung, wo $k \ll n$ ($\psi \approx \pi$) ist und wo Durchlässigkeitsschwankungen durch Interferenzen infolge Mehrfachreflexion in der Platte wegen des relativ geringen Reflexionsvermögens keine Rolle spielen ($\sin^2 \frac{\alpha}{2} \approx \frac{1}{2}$, $R^2 D^2 \ll 1$), benutzt man zweckmäßig die folgende Näherung zu Gl. (3)¹:

$$D^* = (1-R)^2 D \quad \text{mit} \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{und} \quad D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}} \quad (4)$$

oder

$$\ln D^* = \ln (1-R)^2 - 4\pi k \frac{d}{\lambda}.$$

Auf die zweite Form von Gl. (4) gründet sich das folgende graphische Verfahren zur Bestimmung von k : Es wurden jeweils für eine feste Wellenlänge die Werte von $\ln D^*$ für die untersuchten CsBr-Platten in Abhängigkeit von der Dicke graphisch dargestellt. Auf der Ordinatenachse wurden die Werte von $\ln(1-R)^2$ aufgetragen. Durch diese

Punkte wurde eine mittelnde Gerade gelegt, aus deren Neigung $4\pi \frac{k}{\lambda}$ der Absorptionskoeffizient k berechnet wurde. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gl. (4) und damit für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens sind bei den vorliegenden Messungen an CsBr für den Bereich von 30 bis 65 μ erfüllt.

Zur Berechnung der Größe $\ln(1-R)^2$ benötigt man den Brechungsindex n von CsBr, da, wie schon erwähnt, Messungen des Reflexionsvermögens im betrachteten Bereich nicht möglich sind. Im Bereich von 30 bis 35 μ war der Brechungsindex aus Messungen von RODNEY und SPINDLER¹⁶ bekannt. Für den Bereich von 35 bis 65 μ wurde n mittels einer im Bereich von 10 bis 35 μ an die Meßergebnisse von RODNEY und SPINDLER angepaßten Extrapolationsformel berechnet. Diese lautet:

$$n^2 = 2,78 + \frac{1,56 \cdot 10^4}{5,35 \cdot 10^3 - \nu^2} + \frac{4,0 \cdot 10^3}{1,00 \cdot 10^4 - \nu^2} \quad (\nu \text{ in cm}^{-1}). \quad (5)$$

Die Anwendung dieser Extrapolationsformel zur Berechnung von n kann die Genauigkeit der ermittelten Werte für k nur geringfügig beeinträchtigen, da die Größe $\ln(1-R)^2$ sich nur wenig ändert, wie aus den Achsenabschnitten der einzelnen Geraden in Fig. 7 zu ersehen ist.

Im anschließenden Bereich von 65 bis 90 μ , ebenfalls noch auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung, kann man das gleiche Verfahren zur Bestimmung von k mit einigen Abänderungen für nicht zu dünne Schichten anwenden. Bei dünnen Schichten muß das im nächsten Abschnitt beschriebene Verfahren angewandt werden. Im betrachteten Bereich spielen Interferenzerscheinungen ebenfalls keine Rolle ($\sin^2(\psi - \frac{\alpha}{2}) = \frac{1}{2}$ und für nicht zu dünne Schichten $R^2 D^2 \ll 1$). Jedoch sind n und k von gleicher Größenordnung. Berücksichtigt man dies alles, so wird aus Gl. (3)¹:

$$D^* = [(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi] D. \quad (6)$$

Bei der Anwendung des im vorigen Abschnitt beschriebenen graphischen Verfahrens zur Bestimmung von k muß man in diesem Falle nur an Stelle von $\ln(1-R)^2$ den Wert von $\ln[(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi]$ auf der Ordinatenachse eintragen. Zur Berechnung des letzteren Ausdrucks wurde n für den Bereich von 65 bis 80 μ durch graphische Interpolation zwischen den Werten in den angrenzenden Bereichen ermittelt. Im Bereich von 80 bis 90 μ war dagegen das Reflexionsvermögen aus eigenen Messungen bekannt und konnte zur Berechnung von $\ln[(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi]$ benutzt werden. Für k wurde zunächst ein Näherungswert eingesetzt, bis durch Probieren der richtige Wert gefunden war.

Die Durchlässigkeit der in den Anwendungsbereichen von Gl. (4) und Gl. (6) untersuchten CsBr-Schichten zeigt Fig. 6. Die einzelnen

Meßwerte sind Mittelwerte aus 4 bis 6 Registrierungen. Im Bereich von 35 bis 41 μ waren wegen der starken selektiven Absorption

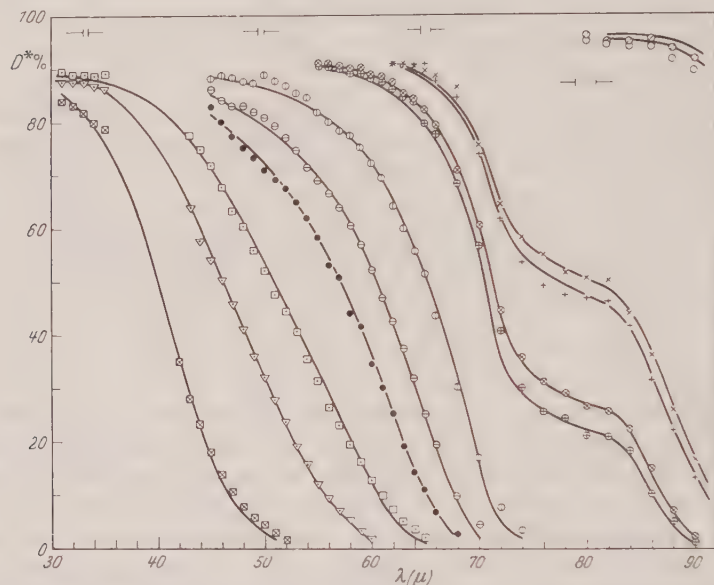


Fig. 6. Durchlässigkeit der im Bereich von 30 bis 90 μ untersuchten CsBr-Schichten: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Dicke der käuflichen CsBr Platten: 9,76 mm (\boxtimes), 2,93 mm (∇) und 1,47 mm (\square). Dicke der Dünnschiffe: 685 μ (\bullet), 422 μ (\ominus), 197,5 μ (\oplus), 62,0 μ (\oplus), 53,3 μ (\otimes), 30,6 μ ($+$) und 27,9 μ (\times). Dicke der Aufdampfschichten: 2,45 μ (\circ) und 2,05 μ (\odot)

des als Empfängerfenster benutzten kristallinen Quarzes keine Messungen möglich. Fig. 7 zeigt einige Beispiele zu dem graphischen Verfahren

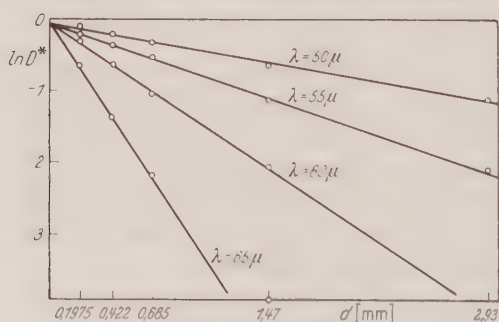


Fig. 7. Logarithmus der Durchlässigkeit von CsBr-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einigen ausgewählten Wellenlängen, die als Parameter angegeben sind

zur Bestimmung von k . Die ermittelten k -Werte werden im Zusammenhang an späterer Stelle dargestellt werden. Aus ihnen wurde rückwärts die Durchlässigkeit für die einzelnen CsBr-Schichten berechnet. Diese Durchlässigkeitswerte wurden in Fig. 6 als ausgezogene Kurven eingetragen. Sie stellen also in sich konsistente Werte der

Durchlässigkeit der einzelnen Schichten dar. Die Meßpunkte weichen bis zu 2,5% in der Durchlässigkeit von diesen ab.

b) Die Auswertung der Meßergebnisse im engeren Bereich der Eigenschwingung. In nächster Umgebung der ultraroten Eigenschwingung eines Materials ist die Absorption so stark, daß nur sehr dünne Schichten hinreichend genau meßbare Durchlässigkeiten ergeben. Die Dicke der Schichten liegt in der Größenordnung von $1/100$ Wellenlänge der zur Messung benutzten Strahlung. Daher liegt es nahe, in Gl. (3) die transzendenten Funktionen in Potenzreihen von d/λ zu entwickeln. Bricht man die Entwicklungen nach dem quadratischen Gliede ab, so erhält man nach einigem Umordnen die quadratische Näherung von D^* für dünne Schichten²:

$$D^{*-1} = (1 + 2 n k \pi d \nu)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2 \pi^2 d^2 \nu^2. \quad (7)$$

Dabei ist $\nu = 1/\lambda$.

Eine erste Methode zur Bestimmung der optischen Konstanten mittels Gl. (7) aus den Durchlässigkeitsmessungen nimmt die klassischen Dispersionsbeziehungen zu Hilfe. Gewiß ist die Verwendung einer solchen speziellen Theorie bedenklich, doch ist die im folgenden beschriebene Methode wegen ihrer Einfachheit nützlich zu einer vorläufigen Überprüfung der Konsistenz der Durchlässigkeitsmessungen bei den Aufdampfschichten. Die bekannten klassischen Dispersionsbeziehungen lauten:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}, \quad (8)$$

$$2 n k = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) b \nu_0^2 \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}. \quad (9)$$

Dabei ist ν die Wellenzahl in cm^{-1} , ν_0 die Wellenzahl an der Stelle der UR-Eigenschwingung, ε_∞ der Anteil an n^2 von den UV-Eigenschwingungen her, ε_0 die statische Dielektrizitätskonstante und b die Dämpfungskonstante. Setzt man diese Dispersionsbeziehungen in Gl. (7) ein und vernachlässigt man $(\varepsilon_\infty - 1)$ gegen die anderen Größen — der Fehler, den man dabei macht, liegt innerhalb der Meßgenauigkeit —, so erhält man

$$D^{*-1} - 1 = \frac{[2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 b \pi d + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)^2 \nu_0^4 \pi^2 d^2] \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}. \quad (10)$$

Aus Gl. (10) ist zu ersehen, daß man zweckmäßig für die weiteren Betrachtungen ν^2 als unabhängige Variable ansieht und auch die Durchlässigkeitskurven über einer ν^2 -Skala zeichnet. Es wurde jedoch davon abgesehen, für ν^2 einen neuen Buchstaben einzuführen. In der quadratischen Näherung hat an der Stelle $\nu^2 = \nu_0^2$ D^* ein Minimum und D^{*-1} entsprechend ein Maximum. Es ist

$$D^{*-1}(\nu = \nu_0) = D_0^{*-1} = \left[1 + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 \pi d}{b} \right]^2. \quad (11)$$

Daraus folgt:

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \nu_0^2 \pi}{b} = \frac{D_0^{*-1/2} - 1}{d}. \quad (12)$$

An den Stellen $\nu^2 = \nu_1^2$ und $\nu^2 = \nu_2^2$ sei die Größe $(1 - D^*)$ halb so groß wie $(1 - D_0^*)$. Dann ist die Differenz $\nu_1^2 - \nu_2^2$ die Halbwertsbreite der betreffenden Durchlässigkeitskurve über einer ν^2 -Skala. Es ist

$$\nu_1^2 - \nu_2^2 = \sqrt{\frac{4b^2\nu_0^2}{D_0^*} + \frac{b^4}{D_0^{*2}}}. \quad (13)$$

Auflösung nach b ergibt

$$b \approx D_0^{*1/2} \frac{\nu_1^2 - \nu_2^2}{2\nu_0}. \quad (14)$$

Aus den Durchlässigkeitskurven im engeren Bereich der Eigenschwingung entnimmt man Minimaldurchlässigkeit und Halbwertsbreite und kann mittels Gl. (12) und Gl. (14) $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ und b berechnen*. Mittels Gl. (8) und Gl. (9) lassen sich dann n und k berechnen, und somit sind die optischen Konstanten bestimmt. Man kann schließlich noch zur Kontrolle aus den n - und k -Werten mittels Gl. (7) die Durchlässigkeit der untersuchten Schichten berechnen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Meßwerten übereinstimmen soll.

Tabelle 3. Vergleichsdaten zur schnellen Überprüfung der Konsistenz der Durchlässigkeiten von Aufdampfschichten

d (μ)	$\frac{D_0^{*-1/2} - 1}{d}$ (μ^{-1})	$D_0^{*1/2} (\nu_1^2 - \nu_2^2)$ (cm^{-2})
0,200	1,25	544
0,344	1,35	544
0,404	1,31	545
0,729	1,32	544
0,778	1,31	546
0,823	1,33	545

Das soeben beschriebene Verfahren hat, wie schon erwähnt, den schwerwiegenden Nachteil, daß dabei Dispersionsbeziehungen benutzt werden, deren Richtigkeit bezweifelt werden muß. Es wurde bei den vorliegenden Messungen ja auch nicht zur Ermittlung von n und k benutzt, sondern es diente nur zu einer ersten Orientierung darüber, ob die Messungen an den verschiedenen Schichten konsistent ausgefallen waren. Dabei sei vorweggenommen, daß eine objektive Auswertung ohne Benutzung spezieller Theorien n - und k -Werte ergibt, die im engeren Bereich der Eigenschwingung kaum von den mit dem obigen Verfahren ermittelten abweichen. Die

für eine schnelle Überprüfung den Durchlässigkeitskurven der Schichten, für die die quadratische Näherung gilt, entnommenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Durchlässigkeitsmessungen mittels der quadratischen Näherung

* Der so ermittelte Wert für $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ stellt eine Anpassung an die Meßwerte dar und wird im allgemeinen nicht mit dem Literaturwert übereinstimmen.

ist die folgende: Man setze in Gl. (7)

$$x = \pi d v \quad y = \frac{D^{*-1} - 1}{\pi d v} \quad u = n^2 - k^2 - 1 \quad v = 2n k.$$

Dann lautet diese nach einiger Umformung

$$y = 2v + (u^2 + v^2) x. \quad (15)$$

Trägt man für eine feste Wellenlänge in einem Koordinatensystem für alle untersuchten Schichten die Punkte (x, y) ein, so sollten sie auf

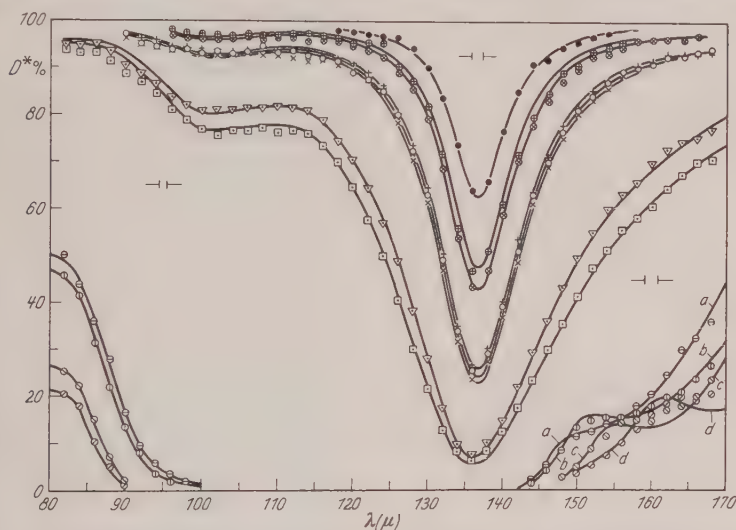


Fig. 8. Durchlässigkeit der im Bereich von 80 bis 170 μ untersuchten CsBr-Schichten: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Dicke der Aufdampfschichten: 0,200 μ (●), 0,344 μ (⊕), 0,404 μ (⊗), 0,729 μ (+), 0,778 μ (○), 0,823 μ (×), 2,05 μ (∇) und 2,45 μ (□). Dicke der Dünnschliffe: 27,9 μ (⊖ und Kurve a), 30,6 μ (⊕ und Kurve b), 53,3 μ (⊙ und Kurve c) und 62,0 μ (⊗ und Kurve d)

einer Geraden liegen, deren Steigung $(u^2 + v^2)$ ist und die die Ordinatenachse beim Werte $2v$ schneidet. In der Praxis wird man durch die genannten Punkte eine mittlere Gerade legen und aus deren Neigung und Ordinatenabschnitt die Größen $u = n^2 - k^2 - 1$ und $v = 2nk$ berechnen. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt (vgl. Fig. 9). Fig. 8 gibt die Durchlässigkeiten aller im engeren Bereich der ultraroten Eigenschwingung von CsBr, also im Bereich von 80 bis 170 μ , untersuchten Schichten wieder. Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus 2 bis 6 Registrierungen. Im Bereich von 120 bis 145 μ gilt die quadratische Näherung wegen der abnormen Werte von n und k nur für Schichtdicken bis zu 1 μ . Im übrigen gilt sie im betrachteten Bereich für alle Aufdampfschichten, von denen die dickste eine Dicke von 2,5 μ hat.

Aus den ermittelten optischen Konstanten wurden für alle Schichten die Durchlässigkeiten berechnet (ausgezogene Kurven in Fig. 8). Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen maximal 2% in der Durchlässigkeit. Dies ist auch bei den Schichten der Fall, für die nicht mehr die quadratische Näherung gilt und bei

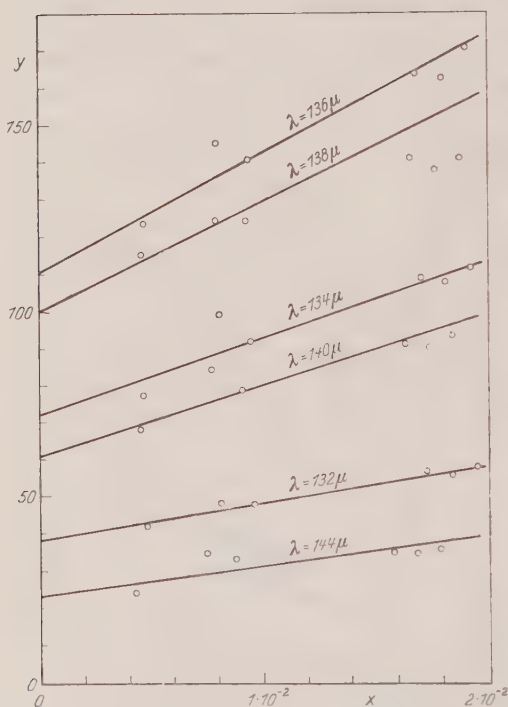


Fig. 9. Die Größe $y = \frac{D^*-1-1}{\pi d \nu}$ in Abhängigkeit von der Größe $x = \pi d \nu$ für die CsBr-Aufdampfschichten, für die die quadratische Näherung angewandt werden darf, bei einigen ausgewählten Wellenlängen, welche als Parameter angegeben sind

denen D^* mittels der exakten Gl. (3) berechnet werden mußte. Daher sind die ermittelten n - und k -Werte auch für die dickeren Schichten richtig.

Die soeben beschriebene Methode zur Bestimmung von n und k hat gegenüber der ersten den Vorteil, daß bei der Auswertung der Durchlässigkeitsmessungen keine Dispersionstheorie benutzt wird. Ein Nachteil für die Genauigkeit des Verfahrens ist, daß die dünneren Schichten relativ ungenaue Werte für y liefern und somit der Ordinatenabschnitt nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Denn die Größe y wird für $d \rightarrow 0$ unbestimmt und nimmt nur als Grenzwert den Wert 2ν an. Der physikalische Hintergrund dieses Sachverhaltes ist die bekannte Tatsache, daß bei Untersuchung zu dünner Schichten keine Aussage über die optischen Konstanten des Materials mehr möglich ist. Andererseits läßt sich auf die dickeren Schichten die quadratische Näherung nicht mehr anwenden, so daß nur gewisse mittlere Schichtdicken eine Auswertung der Messungen mit hinreichender Genauigkeit zulassen. Ein zweiter Nachteil des Verfahrens ist, daß dabei nur die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen an dünnen Schichten berücksichtigt werden, während das ebenfalls gemessene Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte unberücksichtigt bleibt. Wie schon eingangs erwähnt, liefert im vorliegenden Falle die Kombination der Ergebnisse von Durchlässigkeitsmessungen und von Messungen des Reflexions-

vermögens eine genauere Bestimmung der optischen Konstanten. Ein weiterer Nachteil ist, daß die Messungen der Durchlässigkeit nur für Schichten mit einer Dicke von etwa 10^{-2} cm ausgeführt werden können, während die Reflexionsmessungen für Schichten mit einer Dicke von etwa 10^{-3} cm ausgeführt werden können. Dies führt zu einer Diskrepanz zwischen den beiden Messmethoden, die bei der Auswertung berücksichtigt werden muß.

vermögens jedoch genauere Werte für n und k . Diese Nachteile lassen sich zum Teil vermeiden: Es wurde die mittellnde Gerade um die den mittleren Schichtdicken zugeordneten Punkte in der Art gedreht, daß größtmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnetem Reflexionsvermögen erzielt wurde. Das ließ sich im allgemeinen erst nach mehreren probierenden Schritten erreichen.

c) **Auswertung der Meßergebnisse auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung.** Auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung hat der Brechungsindex relativ hohe Werte. Das daraus resultierende hohe Reflexionsvermögen bewirkt, daß Interferenzen durch Mehrfachreflexion in der Platte auftreten, die sich bei Messung der Durchlässigkeit in starken Durchlässigkeitsschwankungen ausdrücken (vgl. Fig. 10). In diesem Bereich ist k von der Eigenschwingung her bereits auf solche Werte abgesunken, daß wiederum $k \ll n$ ($\psi \approx \pi$) gilt. Aus diesen Gründen lautet die im Bereich von 150 bis 275 μ anwendbare Näherung zu Gl. (3)⁴:

$$D^* = \frac{(1-R)^2 D}{(1-RD)^2 + 4RD \sin^2 \frac{\alpha}{2}} \quad \text{mit } R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{und } D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}. \quad (16)$$

Wegen $k \ll n$ ist das Reflexionsvermögen praktisch nur von n abhängig. $\alpha = 4\pi n \frac{d}{\lambda}$ hängt auch nur von n ab. Löst man Gl. (16) nach D auf, so stehen auf der rechten Seite nur Größen, die von n abhängen oder direkt gemessen werden können:

$$D^{-1} = \left[R \cos \alpha + \frac{(1-R)^2}{2D^*} \right] + \sqrt{\left[R \cos \alpha + \frac{(1-R)^2}{2D^*} \right]^2 - R^2}. \quad (17)$$

Für die dickeren Schichten, bei denen die Durchlässigkeitsschwankungen vom Spektrometer nicht aufgelöst werden, sind in Gl. (16) $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ bzw. in Gl. (17) $\cos \alpha$ durch die Mittelwerte $\frac{1}{2}$ bzw. 0 zu ersetzen. Bei ihnen kann man außerdem $R^2 D^2$ gegen 1 in Gl. (16) bzw. R^2 gegen $\left[\frac{(1-R)^2}{2D^*} \right]^2$ in Gl. (17) vernachlässigen. Damit wird für die dickeren Schichten (im betrachteten Bereich $d > 200 \mu$)

$$D^{-1} = \frac{(1-R)^2}{D^*} \quad (18)$$

[vgl. Gl. (4) auf S. 510].

Aus dem gemessenen Reflexionsvermögen wurde für den Bereich von 150 bis 275 μ n bestimmt. Mittels Gl. (17) bzw. Gl. (18) wurde für jede Schicht die Durchlässigkeit D bei verschwindendem Reflexionsvermögen aus der Durchlässigkeit D^* berechnet. Bei der Berechnung

von D wurde in den Fällen, in denen die Durchlässigkeitsschwankungen teilweise aufgelöst waren, $R\cos\alpha$ durch $\frac{1}{2}R\cos\alpha$ ersetzt. Analog dem Verfahren auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung wurde graphisch aus den Durchlässigkeiten der einzelnen Schichten k bestimmt. Wegen

$$\ln D = -4\pi k \frac{d}{\lambda} \quad (1a)$$

[vgl. Gl. (1)] mußte die für eine bestimmte Wellenlänge durch die Punkte $\ln D = f(d)$ gelegte Gerade in diesem Falle durch den Nullpunkt verlaufen.

Es wurde rückwärts aus den n - und k -Werten für jede Schicht mittels Gl. (1) die Größe D und mittels Gl. (16) und Gl. (4) die Durch-

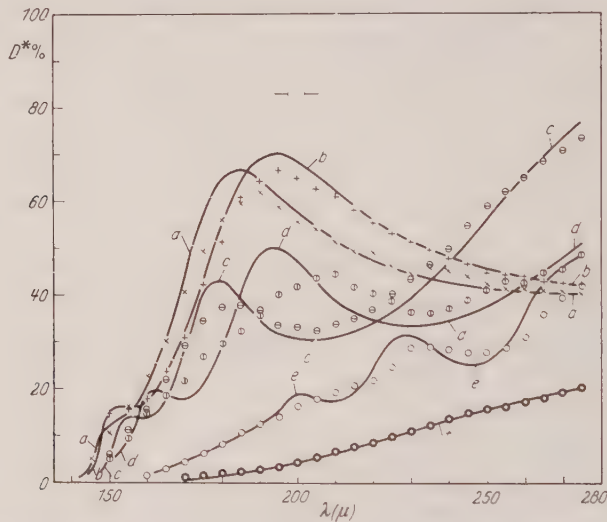


Fig. 10. Durchlässigkeit von CsBr-Dünnschleifen im Bereich von 140 bis 275 μ : Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Schichtdicken: 27,9 μ (\times und Kurve a), 30,6 μ (+ und Kurve b), 53,3 μ (\ominus und Kurve c), 62,0 μ (\odot und Kurve d), 197,5 μ (\circ und Kurve e) und 422 μ (\bullet und Kurve f)

lässigkeit D^* berechnet (vgl. Fig. 10 — ausgezogene Kurven). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Durchlässigkeiten ist in diesem Falle nicht so gut wie in den beiden vorhergehenden Fällen. Das liegt größtenteils daran, daß die Durchlässigkeitsschwankungen nicht so stark ausgeprägt sind, wie es der Fall sein sollte. Die Ursache hierfür ist weniger, daß die Durchlässigkeitsschwankungen nicht aufgelöst wurden. Vielmehr treten die größten Abweichungen bei den dünneren Schichten auf — es sind bis zu 10% in der Durchlässigkeit —, wo die Durchlässigkeitsschwankungen noch gut aufgelöst werden können. Darum ist der Grund für die abgeflachten Maxima und Minima

der Durchlässigkeit bei den CsBr-Schichten zu suchen. Wegen der auf S. 508 beschriebenen Wölbung und Wellung der CsBr-Dünnschliffe, die im vorliegenden Bereich hauptsächlich untersucht wurden, konnte die Verstärkung oder Schwächung der Strahlungsintensität durch Interferenz nicht den für eine planparallele Platte mit guten Oberflächen erwarteten Wert erreichen.

4. Die optischen Konstanten von CsBr

Im vorigen Kapitel wurden die Verfahren beschrieben, mit denen aus den Durchlässigkeitsmessungen und der Messung des Reflexionsvermögens die optischen Konstanten von CsBr ermittelt wurden. Die auf diese Weise für den Spektralbereich von 30 bis 275 μ ermittelten optischen Konstanten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Eine Übersicht über den Verlauf von n und k gibt Fig. 11. Die mit einer Extrapolationsformel im Bereich von 35 bis 65 μ berechneten und durch graphische Interpolation im Bereich von 65 bis 80 μ ermittelten n -Werte wurden in Tabelle 4 eingeklammert und in Fig. 11 gestrichelt eingezeichnet. Ebenso wurde der Verlauf von k im Bereich von 35 und 41 μ , in dem wegen der selektiven Absorption des kristallinen Quarzes keine Messungen möglich waren, gestrichelt eingezeichnet. Die Unsicherheit der aus den vorliegenden Messungen bestimmten optischen Konstanten beträgt etwa 5%. Aus der Lage des Minimums der Durchlässigkeit derjenigen Aufdampfschichten, für die man die quadratische Näherung anwenden darf, wurde die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung von CsBr zu 136,7 μ bestimmt.

Auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung haben sich im Verlauf von k in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei CsBr außer dem Hauptmaximum unmittelbar vor der Eigenschwingung noch zwei Nebenmaxima bzw. Haltepunkte bei $\lambda \approx 100 \mu$ und bei $\lambda \approx 80 \mu$ ergeben. Auf der langwelligen Seite wird die Abnahme von k mit wachsender Wellenlänge immer geringer, so daß sich bei Fortführung der Messungen an CsBr im Bereich von 275 μ bis 1 mm bei $\lambda \approx 300 \mu$ möglicherweise ein weiterer Haltepunkt im k -Verlauf ergeben wird. Entsprechende Nebenmaxima bzw. Haltepunkte wurden für NaCl bei $\lambda \approx 34 \mu$ von MENTZEL⁵, bei $\lambda \approx 41 \mu$ und bei $\lambda \approx 51 \mu$ von CZERNY und BARNES² und bei $\lambda \approx 100 \mu$ von CARTWRIGHT und CZERNY^{4,6} gefunden. Auch bei LiF^{8, 10, 11}, KCl und anderen Alkalihalogeniden wurden solche Anomalien im k -Verlauf beobachtet.

Im Bereich von 30 bis 70 μ wächst der Absorptionskoeffizient k von CsBr von $k \approx 10^{-5}$ bis $k \approx 10^{-1}$ relativ stark an. Der geradlinige Anstieg von $\log k$ über einer λ -Skala, wie er von MENTZEL für NaCl, KCl und BKr und von HOHLS für NaF und LiF gefunden wurde^{5,7}, konnte

Tabelle 4. Die optischen Konstanten von CsBr

λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k
31	1,606	$1,10 \cdot 10^{-5}$	72	(1,16)	$8,93 \cdot 10^{-2}$	152	4,38	$3,31 \cdot 10^{-1}$
32	1,601	$1,62 \cdot 10^{-5}$	74	(1,115)	$1,149 \cdot 10^{-1}$	154	4,23	$2,90 \cdot 10^{-1}$
33	1,597	$2,37 \cdot 10^{-5}$	76	(1,06)	$1,335 \cdot 10^{-1}$	156	4,11	$2,58 \cdot 10^{-1}$
34	1,592	$3,38 \cdot 10^{-5}$	78	(1,000)	$1,46 \cdot 10^{-1}$	158	3,99	$2,38 \cdot 10^{-1}$
35	1,587	$4,65 \cdot 10^{-5}$	80	(0,924)	$1,61 \cdot 10^{-1}$	160	3,88	$2,21 \cdot 10^{-1}$
36	(1,582)	—	82	$8,42 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	162	3,78	$2,06 \cdot 10^{-1}$
37	(1,577)	—	84	$7,44 \cdot 10^{-1}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	164	3,69	$1,95 \cdot 10^{-1}$
38	(1,571)	—	86	$6,18 \cdot 10^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	166	3,61	$1,83 \cdot 10^{-1}$
39	(1,565)	—	88	$4,97 \cdot 10^{-1}$	$3,64 \cdot 10^{-1}$	168	3,54	$1,74 \cdot 10^{-1}$
40	(1,558)	—	90	$4,26 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-1}$	170	3,47	$1,66 \cdot 10^{-1}$
41	(1,552)	—	92	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$7,80 \cdot 10^{-1}$	172	3,42	$1,59 \cdot 10^{-1}$
42	(1,546)	$3,23 \cdot 10^{-4}$	94	$4,49 \cdot 10^{-1}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	174	3,36	$1,53 \cdot 10^{-1}$
43	(1,539)	$4,07 \cdot 10^{-4}$	96	$4,95 \cdot 10^{-1}$	1,15	176	3,32	$1,47 \cdot 10^{-1}$
44	(1,532)	$5,00 \cdot 10^{-4}$	98	$5,51 \cdot 10^{-1}$	1,29	178	3,28	$1,42 \cdot 10^{-1}$
45	(1,524)	$6,10 \cdot 10^{-4}$	100	$5,79 \cdot 10^{-1}$	1,39	180	3,24	$1,37 \cdot 10^{-1}$
46	(1,516)	$7,40 \cdot 10^{-4}$	102	$5,41 \cdot 10^{-1}$	1,49			
47	(1,508)	$9,00 \cdot 10^{-4}$	104	$4,91 \cdot 10^{-1}$	1,59	185	3,16	$1,24 \cdot 10^{-1}$
48	(1,500)	$1,05 \cdot 10^{-3}$	106	$4,49 \cdot 10^{-1}$	1,68	190	3,10	$1,14 \cdot 10^{-1}$
49	(1,491)	$1,23 \cdot 10^{-3}$	108	$3,82 \cdot 10^{-1}$	1,82	195	3,05	$1,07 \cdot 10^{-1}$
50	(1,482)	$1,45 \cdot 10^{-3}$	110	$3,21 \cdot 10^{-1}$	1,93	200	3,00	$9,98 \cdot 10^{-2}$
51	(1,472)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	112	$2,87 \cdot 10^{-1}$	2,06	205	2,97	$9,45 \cdot 10^{-2}$
52	(1,462)	$1,97 \cdot 10^{-3}$	114	$2,84 \cdot 10^{-1}$	2,16	210	2,94	$8,94 \cdot 10^{-2}$
53	(1,451)	$2,29 \cdot 10^{-3}$	116	$2,99 \cdot 10^{-1}$	2,31	215	2,92	$8,49 \cdot 10^{-2}$
54	(1,440)	$2,65 \cdot 10^{-3}$	118	$3,23 \cdot 10^{-1}$	2,51	220	2,90	$8,11 \cdot 10^{-2}$
55	(1,429)	$3,10 \cdot 10^{-3}$	120	$3,59 \cdot 10^{-1}$	2,72	225	2,88	$7,72 \cdot 10^{-2}$
56	(1,417)	$3,55 \cdot 10^{-3}$	122	$4,17 \cdot 10^{-1}$	3,00	230	2,86	$7,42 \cdot 10^{-2}$
57	(1,405)	$4,10 \cdot 10^{-3}$	124	$4,90 \cdot 10^{-1}$	3,27	235	2,85	$7,05 \cdot 10^{-2}$
58	(1,39)	$4,85 \cdot 10^{-3}$	126	$6,22 \cdot 10^{-1}$	3,70	240	2,83	$6,83 \cdot 10^{-2}$
59	(1,38)	$5,60 \cdot 10^{-3}$	128	$8,01 \cdot 10^{-1}$	4,18	245	2,82	$6,61 \cdot 10^{-2}$
60	(1,365)	$6,70 \cdot 10^{-3}$	130	1,13	4,70	250	2,80	$6,44 \cdot 10^{-2}$
61	(1,35)	$8,13 \cdot 10^{-3}$	132	1,80	5,27	255	2,79	$6,27 \cdot 10^{-2}$
62	(1,33)	$9,73 \cdot 10^{-3}$	134	3,00	6,00	260	2,78	$6,15 \cdot 10^{-2}$
63	(1,315)	$1,162 \cdot 10^{-2}$	136	4,89	5,74	265	2,77	$6,04 \cdot 10^{-2}$
64	(1,30)	$1,37 \cdot 10^{-2}$	138	6,24	4,01	270	2,77	$5,89 \cdot 10^{-2}$
65	(1,285)	$1,66 \cdot 10^{-2}$	140	6,18	2,47	275	2,76	$5,77 \cdot 10^{-2}$
66	(1,27)	$2,04 \cdot 10^{-2}$	142	5,72	1,59			
68	(1,24)	$3,13 \cdot 10^{-2}$	144	5,29	1,07			
70	(1,20)	$5,07 \cdot 10^{-2}$	146	5,07	$7,39 \cdot 10^{-1}$			
			148	4,81	$5,20 \cdot 10^{-1}$			
			150	4,59	$4,14 \cdot 10^{-1}$			

für CsBr nur in groben Zügen bestätigt werden. Zwar ist der Anstieg von $\log k$ über einer λ/λ_0 -Skala (λ_0 Wellenlänge der UR-Eigenschwingung) bei CsBr weitgehend der gleiche wie bei NaCl. Jedoch wird der geradlinige Anstieg von $\log k$ bei CsBr durch die Anomalie im k -Verlauf bei $\lambda \approx 80 \mu$ unterbrochen.

Im Bereich von 30 bis 40 μ stimmt das Absorptionsverhalten von CsBr mit dem in den entsprechenden Bereichen von NaCl und KBr überein. Ein Vergleich über das Einsetzen der Absorption auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung von CsBr mit dem von NaCl und KBr⁹ ist jedoch nicht möglich, weil für $\lambda < 30 \mu$ keine hinreichend genauen Messungen an CsBr vorliegen.

In der engeren Umgebung der Eigenschwingung wird das optische Verhalten von CsBr genau so wie das von anderen Alkalihalogeniden durch Resonanzerscheinungen geprägt. In diesem Bereich gelingt es, den Verlauf von n und k durch die klassischen Dispersionsbeziehungen

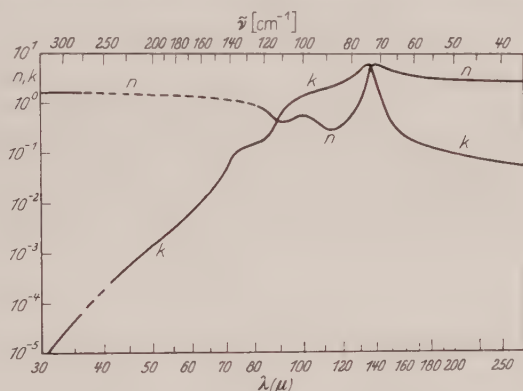


Fig. 11. Übersicht über den Verlauf der optischen Konstanten n und k von CsBr

[Gl. (8) und (9) auf S. 513] innerhalb der Fehlergrenzen richtig darzustellen¹². Mit dem bereits beschriebenen Verfahren wurden aus den Minimaldurchlässigkeiten und den Halbwertsbreiten der Durchlässigkeitskurven folgende Werte für die Konstanten in den Dispersionsbeziehungen ermittelt:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 2,92 \quad b = 3,72 \text{ cm}^{-1} = 0,0508 \nu_0.$$

Aus $\lambda_0 = 136,7 \mu$ errechnet man $\nu_0^2 = 5350 \text{ cm}^{-2}$. Ferner ergab sich bei der Anpassung der Extrapolationsformel für n^2 [Gl. (5)] der Wert $\varepsilon_\infty = 2,78$ (vgl. auch ²⁶). Mit diesen Zahlenwerten wurden für den Bereich von 120 bis 150 μ mittels der Dispersionsbeziehungen Werte für n und k und aus diesen die Durchlässigkeiten der einzelnen CsBr-Schichten berechnet und mit den Meßwerten verglichen (Abb. 2 in ²⁵). Allerdings ergibt sich aus den obigen Werten für $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und für ε_∞ die statische Dielektrizitätskonstante zu $\varepsilon_0 = 5,70$, während K. HØJENDAHL²⁶ bei seinen DK-Messungen für CsBr den Wert 6,51 ermittelt hat.

²⁵ GEICK, R.: Z. Naturforsch. **14a**, 196 (1959).

²⁶ HØJENDAHL, K.: Kgl. danske Vidensk. Selsk. **16**, Nr. 2 (1938).

Aus der bereits mehrfach erwähnten Extrapolationsformel für n^2 ergibt sich für $\nu \rightarrow 0$ $\epsilon_0 = 6,10$. Diese Formel stellt ja im Grunde eine zweigliedrige Dispersionsformel dar. Sie gibt auch auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung innerhalb der Fehlergrenze von 5% den Verlauf von n richtig wieder. Außerhalb der engeren Umgebung der Eigenschwingung ist auch im Falle des CsBr eine Anpassung der klassischen Dispersionsbeziehungen an den experimentell ermittelten Verlauf der beiden optischen Konstanten nicht möglich.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das Dispersionsverhalten von CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung (30 bis 275 μ) im Prinzip das gleiche ist wie das von anderen bisher untersuchten Alkalihalogeniden, obwohl CsBr ein etwas anderes Kristallgitter hat.

Herrn Professor Dr. M. CZERNY möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen fördernden Rat aufrichtig danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei nicht minder gedankt für die großzügige Bewilligung von Mitteln für die Ausführung der vorliegenden Arbeit. Auch der Bau des für die vorliegenden Messungen benutzten Vakuumspektrometers wurde seinerzeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Aus dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich
und dem IBM-Forschungslaboratorium Zürich

Bloch- und Néel-Wände in dünnen ferromagnetischen Schichten

Von

H.-D. DIETZE und H. THOMAS

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. April 1961)

In dünnen ferromagnetischen Schichten erzeugen Domänenwände ein Streufeld. Dies führt dazu, daß die Struktur und Energie solcher Wände gegenüber Wänden im unendlich ausgedehnten Material erheblich beeinflußt werden. NÉEL hat bereits gefunden, daß in dünnen Schichten zwei verschiedene Wandtypen existieren müssen. Das Néelsche Verfahren zur Abschätzung der Streufeldenergie wird in dieser Arbeit durch ein konsequentes Variationsverfahren ersetzt und daraus die Energie und Struktur einer 180° -Wand in einer dünnen Schicht mit einachsiger magnetischer Anisotropie berechnet.

1. Einleitung

In einem unendlich ausgedehnten ferromagnetischen Kristall mit einer ebenen 180° -Bloch-Wand dreht sich innerhalb der Wand die Magnetisierung so, daß keine Quellen für ein Streufeld auftreten. Die Magnetisierung wird daher immer in der Wandebene liegen und keine Komponente in Richtung der Wandnormalen haben. Die Breite einer solchen Wand wird durch das Gleichgewicht zwischen Austausch- und Anisotropiekräften bestimmt.

Betrachten wir nun die gleiche Wand in einer ferromagnetischen Schicht (Fig. 1), so werden an der Oberfläche der Schicht Pole entstehen, die zu einem Streufeld führen. Die Bloch-Wand wird sich unter der Wirkung der Streufeldenergie zusammenziehen, weil hierdurch das Streufeld abgebaut wird. Der Einfluß der Streufeldenergie wird um so stärker sein, je dünner die Schicht ist.

NÉEL¹ hat nun bemerkt, daß für sehr dünne Schichten die Streufeldenergie niedriger sein wird, wenn sich die Magnetisierung nicht in der Wandebene, also senkrecht zur Schichtebene dreht, sondern innerhalb der Schichtebene in die neue Richtung eindreht. Dies ergibt dann eine Polverteilung, wie es in Fig. 1 unter der mit Néel-Wand bezeichneten Figur angedeutet ist. Nach NÉEL gibt es oberhalb einer kritischen Schichtdicke D_{krit} nur den Typ einer Bloch-Wand, bei dem sich die Magnetisierung aus der Schichtebene herausdreht, und unterhalb dieser

¹ NÉEL, L.: C. R. Acad. Sci. Paris **241**, 533 (1955).

kritischen Schichtdicke nur den Typ der Néel-Wand, bei der sich die Magnetisierung innerhalb der Schichtebene dreht.

NÉEL schätzt in seiner Theorie die Streufeldenergie dadurch ab, daß er die tatsächliche Polverteilung durch die Polverteilung eines magnetisierten elliptischen Zylinders ersetzt. Der Schnittpunkt der für die beiden Wandtypen berechneten Kurven der gesamten Energie als Funktion der Schichtdicke bestimmt dann die kritische Dicke.

Diese kritische Dicke ist einem diskontinuierlichen Übergang von Néel- zu Bloch-Wand zuzuordnen. Tatsächlich bildet sich aber eine Zwischenstruktur aus, die zuerst von HUBER, SMITH und GOODENOUGH²

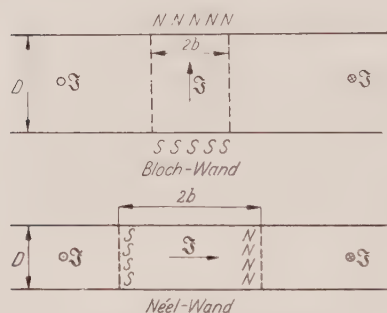


Fig. 1. Die beiden Wandtypen in dünnen ferromagnetischen Schichten

beobachtet wurde. Deshalb ist die kritische Dicke experimentell gar nicht scharf bestimmbar. Nach METHFESSEL, MIDDELHOEK und THOMAS³ entnimmt man aus den beobachteten Veränderungen der Stacheldrahtstruktur mit der Schichtdicke eine kritische Dicke, deren Wert gegenüber der Theorie von NÉEL etwa um einen Faktor 3 zu hoch ist.

Der Grund für diese Abweichung liegt in der zu rohen Abschätzung der Streufeldenergie. KACZÉR⁴ und

STEPHANI⁵ haben versucht, durch die Annahme einer anderen Polverteilung die Rechnung zu verbessern. Das Ergebnis weicht jedoch nicht wesentlich von dem Néelschen ab.

In dieser Arbeit wird nun die Streufeldenergie exakt angegeben und das Problem zusammen mit der Austausch- und Anisotropieenergie als Variationsaufgabe formuliert, wobei wie bei NÉEL von der Ausbildung der „Stacheldrahtstruktur“ abgesehen wird. Da eine exakte Lösung nicht gefunden werden konnte, wurde ein Variationsansatz für die Magnetisierungsrichtung gemacht und hieraus die Struktur, Energie und kritische Schichtdicke bestimmt. Letztere ergibt sich um den Faktor 2,5 größer als bei NÉEL. Vorausgesetzt wurde allerdings, daß sich die Magnetisierungsrichtung nicht in Richtung der Schichtnormalen ändert. Wieweit diese Annahme berechtigt ist, haben wir nicht genau abgeschätzt. Für die Néel-Wand dürfte dies aber sicher erfüllt sein, während

² HUBER, E. E., D. O. SMITH and J. B. GOODENOUGH: J. Appl. Phys. **29**, 294 (1958).

³ METHFESSEL, S., S. MIDDELHOEK and H. THOMAS: IBM J. Res. and Dev. **4**, 96 (1960).

⁴ KACZÉR, J.: Czech. J. Phys. **7**, 557 (1957).

⁵ STEPHANI, H.: Wiss. Z. Fr. Schiller Univ. Jena **7**, 373 (1957/58).

sich bei der Bloch-Wand oberhalb der kritischen Schichtdicke solche Korrekturen wohl bemerkbar machen könnten. Es ist aber anzunehmen, daß diese Korrekturen in der Gesamtenergie bei nicht zu großen Schichtdicken relativ klein sind.

2. Allgemeine Formulierung des Variationsproblems

Wir betrachten eine unendlich ausgedehnte Schicht der Dicke D . Die x - und z -Achse soll in der Mitte der Schicht und die y -Achse soll senkrecht zur Platte liegen (Fig. 2).

Der Betrag der Magnetisierung \mathfrak{J} ist gleich der spontanen Magnetisierung J_s , die nur von der Temperatur abhängt. Wir setzen daher

$$\mathfrak{J} = J_s \mathbf{j} \quad (2.1)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{j}^2 = 1. \quad (2.2)$$

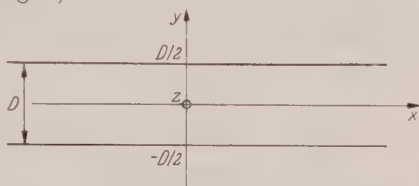


Fig. 2. Lage des Koordinatensystems in der Schicht

Weiterhin nehmen wir an, daß die betrachtete Wand parallel zur z -Richtung verläuft. Alle Größen seien von z unabhängig; dadurch werden komplizierte Wandstrukturen, wie die Stacheldrahtwände sowie die von SHTRIKMAN und TREVES⁶ diskutierten Bloch-Wände alternierender Polarität aus der Betrachtung ausgeschlossen. Für den Einheitsvektor \mathbf{j} , der die Richtung der Magnetisierung angibt, führen wir Polarkoordinaten ein mit der z -Richtung als Polarachse.

$$\left. \begin{aligned} j_x &= \cos \varphi(x, y) \cdot \sin \vartheta(x, y) \\ j_y &= \sin \varphi(x, y) \cdot \sin \vartheta(x, y) \\ j_z &= \cos \vartheta(x, y). \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

Die Austauschenergie pro Längeneinheit der Wand lautet mit diesen Koordinaten in der üblichen Formulierung⁷

$$E_A = A \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-D/2}^{+D/2} dy \{(\text{grad } \vartheta)^2 + \sin^2 \vartheta (\text{grad } \varphi)^2\}, \quad (2.4)$$

wobei A die Austauschenergiekonstante bedeutet.

Wir nehmen eine einachsige Anisotropie in der Schichtebene an, deren Vorzugsrichtung parallel zur z -Achse liegt, und machen für die Anisotropieenergie pro Längeneinheit den Ansatz

$$E_K = K \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-D/2}^{+D/2} dy \sin^2 \vartheta \quad (2.5)$$

mit K als Anisotropiekonstante.

⁶ SHTRIKMAN, S., and D. TREVES: J. Appl. Phys. **31**, 147 S (1960).

⁷ BROWN, W.F.: J. Appl. Phys. **30**, 62 S (1959).

Schließlich haben wir noch die Streufeldenergie pro Längeneinheit

$$E_S = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \mathfrak{H}^2 \quad (2.6)$$

zu berücksichtigen, die sich wegen der Maxwell-Gleichungen auch in der Form

$$E_S = -\frac{1}{2} J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-D/2}^{+D/2} dy (\mathfrak{H}, i) \quad (2.6a)$$

schreiben läßt. Das Streufeld \mathfrak{H} berechnet sich dabei aus den Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{H} &= 0 \\ \text{div } \mathfrak{H} &= \begin{cases} -4\pi J_s \text{ div } j & \text{für } |y| < \frac{D}{2} \\ 0 & \text{für } |y| > \frac{D}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Mit dem magnetischen Potential U lautet die Lösung dieses Gleichungssystems

$$\mathfrak{H} = -\text{grad } U, \quad (2.8)$$

$$U(x, y) = 2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-D/2}^{+D/2} dy' \frac{j_x(x', y')(x-x') - j_y(x', y')(y-y')}{(x-x')^2 + (y-y')^2}. \quad (2.9)$$

Die Magnetisierungsrichtung j stellt sich nun so ein, daß die gesamte Energie

$$E = E_A + E_K + E_S \quad (2.10)$$

ein Minimum wird. Diese Variationsaufgabe führt auf ein nichtlineares System von partiellen Differentialgleichungen, deren Lösung hoffnungslos erscheint, weswegen wir dieses System hier nicht angeben. Wichtig sind für unser später benutztes Näherungsverfahren die aus dem Variationsproblem sich ergebenden Randbedingungen für j : Die Normalableitungen von j an der Oberfläche der Platte sollen verschwinden

$$\left(\frac{\partial j}{\partial y} \right)_{y=\pm \frac{D}{2}} = 0. \quad (2.11)$$

Dies führt zu der plausiblen Annahme, daß man für nicht zu dicke Schichten die y -Abhängigkeit von j vernachlässigen kann. Diese y -Abhängigkeit wird die Streufeldenergie der Wand erniedrigen, wodurch aber die Austauschenergie zunimmt. Bei einer Wand der Breite b in einer ferromagnetischen Schicht der Dicke D wird die Austauschenergie in Folge der y -Abhängigkeit proportional zu Ab/D und die Streufeld-

energie proportional zu $2\pi J_s^2 D b$ sein. Man sieht, daß bei dünnen Schichten die y -Abhängigkeit von j wegen der Austauschwechselwirkung praktisch unterdrückt wird. Wo die Grenze der Zulässigkeit dieser Annahme liegt, läßt sich nicht so einfach abschätzen, da die Proportionalitätsfaktoren zu den angegebenen Energiebeträgen nicht einfach anzugeben sind.

3. Streufeldenergie für eine von y unabhängige Magnetisierung

Die Annahme, daß j nicht von y abhängt, gestattet für die Streufeldenergie eine wesentlich einfachere Formulierung. Zunächst läßt sich die Integration über y' im Potential (2.9) ausführen. Sie ergibt

$$U(x, y) = 2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_x(x') \left\{ \arctg \frac{D/2 + y}{x - x'} + \arctg \frac{D/2 - y}{x - x'} \right\} + \left. \begin{aligned} &+ J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_y(x') \ln \frac{(x - x')^2 + (D/2 + y)^2}{(x - x')^2 + (D/2 - y)^2} \\ &\left(-\frac{\pi}{2} \leq \arctg \dots \leq \frac{\pi}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

Der Integrand im ersten Integral macht für $|y| < D/2$ einen Sprung an der Stelle $x' = x$, was bei der Gradientenbildung für die Berechnung des Feldes zu beachten ist, wenn diese mit der Integration vertauscht wird. Dieser Sprung entfällt für $|y| > D/2$. Für die Komponenten des Feldes erhalten wir daher

$$\begin{aligned} H_x(x, y) = & 2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_x(x') \left\{ \frac{D/2 + y}{(x - x')^2 + (D/2 + y)^2} + \frac{D/2 - y}{(x - x')^2 + (D/2 - y)^2} \right\} - \\ & - 2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_y(x') \left\{ \frac{x - x'}{(x - x')^2 + (D/2 + y)^2} - \frac{x - x'}{(x - x')^2 + (D/2 - y)^2} \right\} - \\ & - \left\{ \begin{array}{ll} 4\pi J_s j_x(x) & \text{für } |y| < \frac{D}{2} \\ 0 & \text{für } |y| > \frac{D}{2} \end{array} \right\} \quad (3.2) \\ H_y(x, y) = & -2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_x(x') \left\{ \frac{x - x'}{(x - x')^2 + (D/2 + y)^2} - \frac{x - x'}{(x - x')^2 + (D/2 - y)^2} \right\} - \\ & - 2J_s \int_{-\infty}^{+\infty} dx' j_y(x') \left\{ \frac{D/2 + y}{(x - x')^2 + (D/2 + y)^2} + \frac{D/2 - y}{(x - x')^2 + (D/2 - y)^2} \right\} \end{aligned}$$

für $|y| \leq D/2$.

Man rechnet leicht nach, daß H_x für $y = \pm D/2$ stetig ist und H_y den Sprung

$$\left. \begin{aligned} H_y\left(x, \frac{D}{2} + 0\right) - H_y\left(x, \frac{D}{2} - 0\right) &= 4\pi J_s \cdot j_y(x) \\ H_y\left(x, -\frac{D}{2} + 0\right) - H_y\left(x, -\frac{D}{2} - 0\right) &= -4\pi J_s \cdot j_y(x) \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

macht, wie es nach den Maxwell-Gleichungen sein muß. Setzen wir nun (3.2) in den Ausdruck (2.6a) für die Streufeldenergie ein und führen noch die Integration über y aus, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} E_s = -J_s^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \{j_x(x)j_x(x') - j_y(x)j_y(x')\} \ln \left\{ 1 + \frac{D^2}{(x-x')^2} \right\} - \\ + 2\pi J_s^2 D \int_{-\infty}^{+\infty} j_y^2(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

In dieser Formulierung der Streufeldenergie ist zwar j nur noch von x abhängig, aber das Streufeld \vec{g} in der Platte hängt noch von y ab. Wenn nun j sich in x -Richtung innerhalb eines Abstandes D nur wenig ändert, oder mit anderen Worten die Breite l der Wand groß gegenüber D ist, wird sich das Feld \vec{g} innerhalb der Platte mit x wenig verändern. Jedoch ist dieser Fall nur bei ganz extrem dünnen Schichten verwirklicht, so daß wir hieraus keinen mathematischen Nutzen ziehen können.

4. Variationsproblem mit von y unabhängiger Magnetisierung

Für den Fall, daß j nicht von y abhängt, erhalten wir mit den Polarkoordinaten (2.3) aus (2.4), (2.5) und (3.4) die Energieterme

$$\left. \begin{aligned} E_A &= A D \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(\frac{d\vartheta}{dx} \right)^2 + \sin^2 \vartheta(x) \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right\} dx \\ E_K &= K D \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \vartheta(x) dx \\ E_S &= -J_s^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cos [\varphi(x) + \varphi(x')] \sin \vartheta(x) \times \\ &\quad \times \sin \vartheta(x') \cdot \ln \left[1 + \frac{D^2}{(x-x')^2} \right] dx dx' + \\ &\quad + 2\pi J_s^2 D \int_{-\infty}^{+\infty} \cos^2 \varphi(x) \cdot \sin^2 \vartheta(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

Die Summe dieser drei Energieterme ist bezüglich der Winkel $\vartheta(x)$ und $\varphi(x)$ ein Minimum. Die Variation nach ϑ ergibt die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} & A D \left[\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} - \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] - \\ & \quad - K D \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta - 2\pi J_s^2 D \cos^2 \varphi \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta + \\ & \quad + J_s^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \cos [\varphi(x) + \varphi(x')] \cos \vartheta(x) \sin \vartheta(x') \ln \left[1 + \frac{D^2}{(x-x')^2} \right] dx' = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

und die Variation nach φ

$$\left. \begin{aligned} & A D \left[\sin \vartheta \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + 2 \cos \vartheta \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{d\vartheta}{dx} \right] + 2\pi J_s^2 D \sin \varphi \cos \varphi \sin \vartheta \\ & \quad - J_s^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sin [\varphi(x) + \varphi(x')] \sin \vartheta(x') \ln \left[1 + \frac{D^2}{(x-x')^2} \right] dx' = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

Man erkennt leicht, daß

$$\left. \begin{aligned} \varphi(x) &= \frac{\pi}{2} && \text{(Bloch-Wand)} \\ \varphi(x) &= 0 && \text{(Néel-Wand)} \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Lösungen der Gln. (4.2) und (4.3) darstellen. $\varphi = \frac{\pi}{2}$ stellt den Typ einer Bloch-Wand dar, bei der sich die Magnetisierung aus der Schicht herausdreht, während $\varphi = 0$ der Typ einer Néel-Wand ist, bei der sich die Magnetisierung in der Schichtebene dreht. Es ist uns nicht gelungen zu beweisen, daß die Lösungen (4.4) auch stabil sind.

Es wäre möglich, daß keine der beiden Lösungen (4.4) stabil ist und sich der Übergang von Bloch- zu Néel-Wand mit abnehmender Schichtdicke kontinuierlich vollzieht. Für den Vergleich mit dem Experiment hat ein kontinuierlicher Übergang dieser Art wohl keine Bedeutung, weil die tatsächlich beobachtete Übergangsstruktur die oben erwähnte „Stacheldrahtstruktur“ ist^{2,3}. In unserer Beschreibung kann durch die Unterdrückung der z -Abhängigkeit diese „Stacheldrahtstruktur“ nicht auftreten. Wir werden im nächsten Abschnitt einen Ansatz für ϑ und φ angeben, bei dem sich die Lösungen (4.4) als stabil erweisen werden.

5. Näherungslösung für das Variationsproblem

Es erscheint hoffnungslos, das Gleichungssystem (4.2) und (4.3) mit dem einfachen Ansatz (4.4) lösen zu wollen. Wir werden daher einen empirischen Ansatz für $\vartheta(x)$ machen, der qualitativ eine Wand beschreibt, und bei dem wir die Halbwertbreite b des Übergangs von

$\vartheta(-\infty)=0$ nach $\vartheta(+\infty)=\pi$ als Variationsparameter einführen

$$\sin \vartheta = \frac{b^2}{x^2 + b^2}; \quad (0 < \vartheta < \pi). \quad (5.1)$$

Für $\varphi(x)$ setzen wir einfach

$$\varphi(x) = \text{const.} \quad (5.2)$$

Mit diesem Ansatz berechnen wir die Energieausdrücke (4.1) und machen die gesamte Energie bezüglich b und φ zum Minimum.

Zunächst wollen wir das Problem ohne Streufeldenergie mit dem Ansatz (5.1) behandeln, obgleich sich für diesen Fall die Differentialgleichung exakt lösen läßt. Für Austausch- und Anisotropieenergie erhalten wir nach einfacher Rechnung

$$\left. \begin{aligned} E_A &= 2\pi \left(\sqrt{2} - 1 \right) \frac{A D}{b} \\ E_K &= \frac{\pi}{2} K D b. \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

Das Minimum der Energie $E_A + E_K$ stellt sich für

$$b_0 = 2 \sqrt{\sqrt{2} - 1} \sqrt{\frac{A}{K}} = 1,287 \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (5.4)$$

ein und beträgt

$$E_0 = 2\pi \sqrt{\sqrt{2} - 1} D \sqrt{A K} = 4,04 D \sqrt{A K}. \quad (5.5)$$

Wir wollen dieses Ergebnis mit der exakten Lösung vergleichen. Die Lösung der Differentialgleichungen (4.2) mit $\varphi = \text{const}$ und $J_s = 0$ lautet

$$\sin \vartheta = \frac{1}{\mathcal{E} \operatorname{erf} \frac{x}{\hat{b}_0}}, \quad (5.6)$$

wobei

$$\hat{b}_0 = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (5.7)$$

und die Energie

$$\tilde{E}_0 = 4 D \sqrt{A K} \quad (5.8)$$

sind. Die Übereinstimmung beider Ergebnisse ist also recht gut.

Wir führen nunmehr in die drei Energieausdrücke (4.1) die folgenden reduzierten Größen ein

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_A &= \frac{E_A}{E_0}, \quad \varepsilon_K = \frac{E_K}{E_0}, \quad \varepsilon_S = \frac{E_S}{E_0} & q &= \frac{2\pi J_s^2}{K} \\ \beta &= \frac{D}{2b}, \quad \beta_0 = \frac{D}{2b_0}. \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

Dabei ist für alle interessierenden Fälle $q \gg 1$.

Mit dem Ansatz (5.1) und (5.2) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_A &= \frac{1}{2} \frac{\beta}{\beta_0} \\ \varepsilon_K &= \frac{1}{2} \frac{\beta_0}{\beta} \\ \varepsilon_S &= \frac{1}{2} q \frac{\beta_0}{\beta} \left\{ \frac{\ln(1+\beta)}{\beta} + \left[1 - \frac{2 \ln(1+\beta)}{\beta} \right] \cos^2 \varphi \right\} \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

Die Berechnung des Doppelintegrals in der Streufeldenergie ist im Anhang durchgeführt. Die gesamte Energie

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_K + \varepsilon_S \quad (5.11)$$

ist nun bezüglich φ und β zum Minimum zu machen. Für φ ergibt sich sofort $\pi/2$ (Bloch-Wand) und 0 (Néel-Wand). Damit die Bloch-Wand stabil ist, muß nach (5.10)

$$1 - \frac{2 \ln(1+\beta)}{\beta} > 0 \quad (5.12a)$$

sein, und für eine stabile Néel-Wand muß

$$1 - \frac{2 \ln(1+\beta)}{\beta} < 0 \quad (5.12b)$$

sein. Für

$$\beta_s = 2,513 \quad (5.13)$$

ist gerade

$$1 - \frac{2 \ln(1+\beta_s)}{\beta_s} = 0. \quad (5.14)$$

Nun wird die kritische Dicke D_{krit} , bei der die Bloch-Wand in die Néel-Wand übergeht, nicht durch den Wert β_s bestimmt. Hierzu müssen die Energieausdrücke für die beiden Wandtypen bezüglich β erst zum Minimum gemacht werden. Derjenige Wert von D , für den die beiden Energien gerade gleich sind, ist dann die kritische Dicke D_{krit} . Es zeigt sich, daß wegen der Stabilitätsbedingung (5.12) in einem gewissen Bereich von D um D_{krit} beide Wandtypen stabil sind, da bei der kritischen Schichtdicke für die Bloch-Wand $\beta > \beta_1$ und die Néel-Wand $\beta < \beta_1$ ist. Erst für $\beta = \beta_1$ endet der stabile Bereich der beiden Wandtypen.

Die Aufgabe, die Extremwerte der Energie (5.11) bezüglich β aufzufinden, führt auf ein transzendentes Gleichungssystem, welches wir numerisch gelöst haben. Wegen $q \gg 1$ spielt die Anisotropieenergie nur bei sehr geringen Dicken für die Néel-Wand und bei sehr großen Dicken für die Bloch-Wand eine Rolle; im mittleren Schichtdickenbereich ist die Wandenergie praktisch unabhängig von K . Daher wird die Darstellung übersichtlicher, wenn man die Wandenergie und die Wand-

breite statt auf E_0 und b_0 auf die von K unabhängigen Größen

$$E_1 = \sqrt{q} E_0 = 4,04 D \cdot \sqrt{2\pi J_s^2 \cdot A} \quad (5.15)$$

und

$$b_1 = b_0 / \sqrt{q} = 1,287 \sqrt{A / 2\pi J_s^2} \quad (5.16)$$

bezieht.

In Fig. 3 sind für $q = 10^2$, 10^3 und 10^4 die reduzierten Energien E/E_1 und die reziproken reduzierten Wandbreiten b_1/b als Funktion der

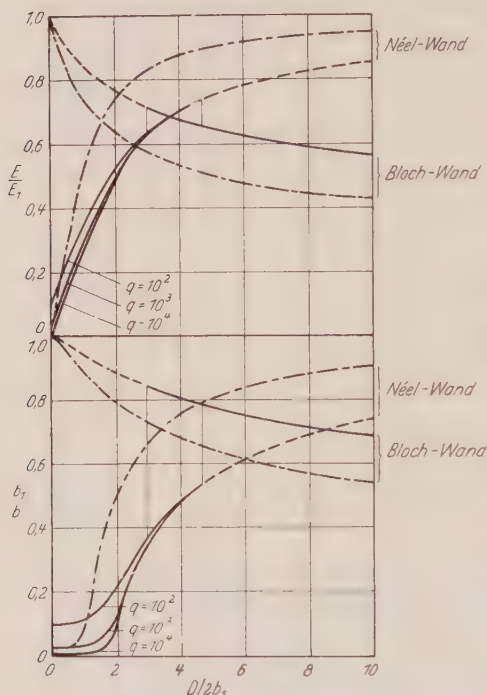


Fig. 3. Energie und reziproke Wandbreite als Funktion der Schichtdicke. Strichpunktlinie gibt den Verlauf nach der Theorie von NÉEL¹ für $q = 10^3$

Schichtdicke dargestellt. Die stabilen Bereiche sind durch ausgezogene Kurvenzüge, die instabilen Bereiche durch unterbrochene Kurvenzüge angegeben. Die Größen für die Bloch-Wand ergaben sich im dargestellten Schichtdickenbereich als praktisch unabhängig von q , d. h. von der

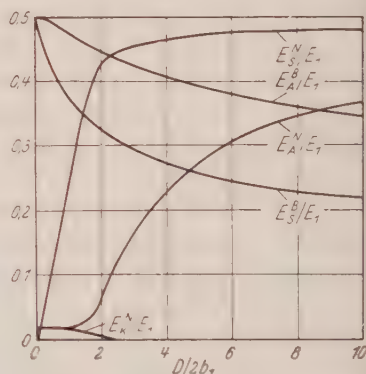


Fig. 4. Verlauf der Austausch- (A), Streufeld- (S) und Anisotropieenergie (K) für die Bloch- (B) und Néel-Wand (N) in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Anisotropiekonstanten K . Ein Einfluß von K würde sich erst bei wesentlich größeren Schichtdicken bemerkbar machen.

Der Schnittpunkt der Energiekurven bestimmt die kritische Dicke. Sie ergibt sich ebenfalls praktisch unabhängig von K zu

$$D_{\text{krit}} = 7,5 \cdot b_1 = 3,9 \frac{\sqrt{A}}{J_s}, \quad (5.17)$$

und die Wandenergie hat an dieser Stelle den Wert

$$E_{\text{krit}} = 0,69 E_1 = 7,0 \cdot D \cdot J_s \cdot \sqrt{A}. \quad (5.18)$$

Sie ist also um den Faktor $0,69\sqrt{q}$ höher als die klassische Wandenergie (5.8). Die Wand zieht sich beim Übergang von Néel- zu Bloch-Wand zusammen, weil dies für die Streufeldenergie günstiger ist.

In Fig. 4 sind für $q=10^3$ die drei Energieanteile E_A/E_1 , E_K/E_1 und E_S/E_1 getrennt als Funktion von D aufgetragen, und zwar bezieht sich der oben angebrachte Index B auf die Bloch-Wand und N auf die Néel-Wand. E_K^B ist praktisch im ganzen aufgetragenen Bereich gegen E_A^B und E_S^B vernachlässigbar klein, während E_K^N nur im Bereich sehr dünner Schichten vergleichbar mit E_A^N und E_S^N wird.

6. Vergleich mit der Theorie von NÉEL

NÉEL¹ hat die Streufeldenergie dadurch abgeschätzt, daß er statt der Polverteilung in Fig. 1 die Polverteilung eines magnetisierten elliptischen Zylinders mit den Durchmessern D und $2b$ genommen hat. Die Streufeldenergie eines solchen Zylinders pro Längeneinheit ist

$$E_S = \frac{1}{2} J_s^2 N F, \quad (6.1)$$

wobei N den Entmagnetisierungsfaktor und F den Querschnitt des Zylinders bedeuten. Es ist

$$F = \frac{\pi}{2} b D^* \quad (6.2)$$

und für die Bloch-Wand

$$N = 4\pi \frac{2b}{D+2b} \quad (6.3)$$

und die Néel-Wand

$$N = 4\pi \frac{D}{D+2b}, \quad (6.4)$$

so daß wir für die Streufeldenergie in unseren reduzierten Einheiten

$$\varepsilon_S = \frac{1}{2} q \frac{\beta_0}{\beta(1+\beta)} [1 + (\beta - 1) \cos^2 \varphi] \quad (6.5)$$

erhalten. Das Ergebnis der Rechnung mit dem Néelschen Ansatz für die Streufeldenergie ist für $q=10^3$ in Fig. 3 als strichpunktierte Linie eingetragen. Die Abweichungen von unserer Rechnung sind vor allem für die Struktur der Néel-Wand beträchtlich. Für die kritische Dicke ergibt sich

$$D_{\text{krit}} = 3,1 b_1 = 1,6 \frac{\sqrt{A}}{J_s} \quad (6.6)$$

im Gegensatz zu (5.17), wobei der Wert (5.17) besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

* NÉEL setzt $F = 2b \cdot D$, was aber nicht recht einzusehen ist. Diese Änderung ist für das Ergebnis nur von geringer Bedeutung.

Anhang

Wir berechnen das Doppelintegral

$$S = \iint_{-\infty}^{+\infty} \sin \vartheta(x) \sin \vartheta(x') \ln \left[1 + \frac{D^2}{(x - x')^2} \right] dx dx' \quad (\text{A.1})$$

in der Streufeldenergie (4.1) mit dem Ansatz (5.1). Wegen

$$\sin \vartheta(x) = \frac{b^2}{x^2 + b^2} \quad (\text{A.2})$$

haben wir zunächst Integrale der Form

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^2}{x^2 + b^2} \ln [(x - a)^2 + c^2] dx$$

zu berechnen. Dies können wir auch

$$\operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2b^2}{x^2 + b^2} \ln (x - a + ic) dx$$

schreiben. Da die logarithmische Singularität in der unteren komplexen Halbebene liegt, ziehen wir den Integrationsweg in die obere Halbebene ins Unendliche aus und erhalten lediglich ein Umlaufintegral um den Pol bei ib , welches wir nach dem Residuensatz auswerten. Wir erhalten so

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^2}{x^2 + b^2} \ln [(x - a)^2 + c^2] dx = \pi b \ln [a^2 + (b + c)^2]. \quad (\text{A.3})$$

Damit wird aus (A.1)

$$S = \pi b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^2}{x'^2 + b^2} \ln \frac{x'^2 + (b + D)^2}{x'^2 + b^2} dx'. \quad (\text{A.4})$$

Dies sind wieder Integrale vom Typ (A.3), so daß wir schließlich

$$S = 2\pi^2 b^2 \ln \left(1 + \frac{D}{2b} \right) \quad (\text{A.5})$$

erhalten.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Budapest

Magnetohydrodynamische Wellen in zylindrischen Wellenleitern und in torusförmigem Resonator

Von

J. SZABÓ und I. ABONYI

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Es werden die magnetohydrodynamischen Wellen kleiner Amplituden in unendlichen, zylindrischen Wellenleitern rechtwinkligen bzw. kreisförmigen Querschnittes untersucht. Mit einer ähnlichen Methode werden die stehenden magnetohydrodynamischen Wellen in einem Torus näherungsweise beschrieben. Es ergibt sich, daß in beiden Fällen longitudinale, transversale und gemischte Wellen auftreten können.

In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die magnetohydrodynamischen Wellen kleiner Amplituden in zylindrischen Wellenleitern mit rechtwinkligem bzw. kreisförmigem Querschnitt untersucht. Dazu brauchen wir die von R. GAJEWSKI gegebene¹ und von uns vereinfachte² Methode. In dem zweiten Teil wird dieselbe Methode auf die Beschreibung von stehenden magnetohydrodynamischen Wellen in einem torusförmigen Resonator angewandt³.

Wir nehmen an, daß außer den gewöhnlichen magnetohydrodynamischen Voraussetzungen⁴ die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

- a) Die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit ist unendlich groß.
- b) Die Viskosität des Mediums ist vernachlässigbar klein.
- c) Die Flüssigkeit ist barotrop, d.h. der Druck hängt eindeutig und nur von der Dichte des Mediums ab.
- d) Die Wand des Wellenleiters ist ein idealer elektrischer Leiter.

Wir beschränken uns auf Wellen kleiner Amplituden und nehmen an, daß das homogene äußere magnetische Feld parallel zur Erzeugenden des unendlichen, zylindrischen Wellenleiters ist. Diese Richtung wählen wir zur z -Achse des Cartesischen Koordinatensystems.

¹ GAJEWSKI, R.: Phys. Fluids **2**, 633 (1959).

² SZABÓ, J.: Z. Physik **160**, 491 (1960).

³ Es wird hier der Gang der Rechnungen nur skizziert und werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt. Die ausführlicheren Rechnungen sind zu finden: SZABÓ, J.: Magyar Fizikai Folyóirat **8**, 271 (1960); ABONYI, I.: Magyar Fizikai Folyóirat **8**, 463 (1960). [Ungarisch.]

⁴ Vgl. z.B. SYROWATSKI, S.I.: Usp. Fiz. Nauk **62**, 247 (1957).

Es ist bekannt⁵, daß sich in den zylindrischen, mit idealem Plasma gefüllten Wellenleitern drei Sorten von magnetohydrodynamischen Wellen fortpflanzen können. Eine Fouriersche Komponente der Perturbation der hydrodynamischen Geschwindigkeit kann mit der Funktion

$$v(x, y, z, t) = \bar{v}(x, y) \exp[-i(\omega t - k z)] \quad (1)$$

dargestellt werden.

1. Die Amplitude *der longitudinalen Wellen*, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallgeschwindigkeit $u = (d p / d \varrho)^{\frac{1}{2}}$ gleich ist, hängt von der Form des Querschnittes des Wellenleiters nicht ab. Längs diesen akustischen Wellen treten keine Perturbationen von der magnetischen und von der elektrischen Feldstärke auf.

2. Die transversalen Wellen pflanzen sich in dem Wellenleiter mit der Alfvénischen Geschwindigkeit $u_A = H_0 (4\pi \varrho_0)^{-\frac{1}{2}}$ fort, wo H_0 der Betrag des äußeren magnetischen Feldes, ϱ_0 die stationäre Dichte der Flüssigkeit sind. Die Amplitude \bar{v}_T der Welle kann man aus einem auf der Wand des Wellenleiters verschwindenden Vektorpotential $A(x, y) \vec{n}$ erzeugen:

$$\bar{v}_T = \text{rot}(A \vec{n}) = \text{grad } A \times \vec{n}, \quad (2)$$

wo \vec{n} der Einheitsvektor parallel zur z -Achse ist. Die Funktion $A(x, y)$ läßt sich als eine Reihe nach einem orthogonalen Funktionssystem darstellen, dessen Glieder auf der Schnittkurve C der Wand des Wellenleiters mit der (x, y) -Ebene verschwinden. Ist diese Schnittkurve ein rechtwinkliges Parallelogramm mit Seitenlängen a und b , so kann man die Funktion $A(x, y)$ folgendermaßen darstellen:

$$A(x, y) = \sum_m \sum_n C_{mn} \sin\left(m \frac{\pi}{a} x\right) \sin\left(n \frac{\pi}{b} y\right), \quad (3)$$

wo C_{mn} Konstanten sind. Im Fall kreisförmigen Querschnittes mit Radius R kann die Funktion A in Polarkoordinaten in der (x, y) -Ebene folgendermaßen dargestellt werden:

$$A(r, \varphi) = \sum_m \sum_s J_m\left(\frac{\lambda_{ms}}{R} r\right) (B_{ms} \cos m \varphi + C_{ms} \sin m \varphi), \quad (4)$$

wo $J_m(u)$ die Besselsche Funktion m -ter Ordnung, λ_{ms} die s -te Nullstelle von $J_m(u)$, B_{ms} und C_{ms} aber Konstanten sind. Dann kann man die Geschwindigkeit v mittels (2) einfach berechnen. Die Perturbation δ' der magnetischen Feldstärke läßt sich in dem Innern des Wellenleiters mit der Formel

$$\delta' = - (4\pi \varrho_0)^{\frac{1}{2}} v \quad (5)$$

ausdrücken.

⁵ Siehe Fußnote 1 auf S. 535.

3. Es können sich endlich in dem Wellenleiter *gemischte Wellen* fortpflanzen, die gleichzeitig beide Komponenten parallel und senkrecht zum äußeren magnetischen Feld haben. Die transversale Komponente \bar{v}_T der Amplitude von \mathbf{v} hat jetzt einen skalaren Potential $f(x, y)$:

$$\bar{v}_T = \text{grad } f(x, y). \quad (6)$$

Die Funktion $f(x, y)$ genügt der Gleichung

$$\Delta f + \kappa^2 f = 0 \quad (7)$$

und der Randbedingung

$$\frac{\partial f}{\partial \nu} \Big|_C = 0, \quad (8)$$

wo ν die äußere Normale der Wand des Wellenleiters ist. Die Größe κ^2 in der Gl. (7) ist

$$\kappa^2 = \frac{(k_0^2 - \alpha^2 k^2)(k_0^2 - k^2)}{k_0^2 - \alpha^2(k_0^2 - k^2)}, \quad (9)$$

wo $k_0 = \omega/u$ und $\alpha = u_A/u$ sind. Die longitudinale Komponente von $\bar{\mathbf{v}}$ kann man mittels $f(x, y)$ folgendermaßen ausdrücken:

$$\bar{v}_L = \vec{n} \frac{i k \kappa^2}{k_0^2 - k^2} f(x, y). \quad (10)$$

Die Lösung der Eigenwertaufgabe (7) und (8) ist im Fall eines Wellenleiters mit rechtwinkligem Querschnitt:

$$f(x, y) = \sum_m \sum_n A_{mn} \cos\left(m \frac{\pi}{a} x\right) \cos\left(n \frac{\pi}{b} y\right), \quad (11)$$

im Fall kreisförmigen Querschnittes aber:

$$f(r, \varphi) = \sum_m \sum_s J_m\left(\frac{\varepsilon_{ms}}{R} r\right) (B_{ms} \cos m \varphi + C_{ms} \sin m \varphi), \quad (12)$$

wo A_{mn} , B_{ms} , C_{ms} Konstanten sind, ε_{ms} die s -te Nullstelle der Ableitung von $J_m(u)$ bedeutet. Danach kann man die Geschwindigkeit mittels (9), (10) und (11) bzw. (12) einfach berechnen. Die Perturbation \mathfrak{H}' der magnetischen Feldstärke ist aus der Gleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{H}'}{\partial t} = \text{rot} [\mathbf{v} \times \mathfrak{H}_0],$$

die der elektrischen Feldstärke aber aus der Gleichung

$$\mathfrak{E}' = \frac{H_0}{c} \vec{n} \times \mathbf{v}$$

zu berechnen⁶, wo c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. \mathfrak{H}' soll der Randbedingung $\vec{v} \mathfrak{H}'|_C = 0$, die elektrische Feldstärke aber der Bedingung $\vec{v} \times \mathfrak{E}'|_C = 0$ genügen.

⁶ Siehe Fußnote 3 auf S. 535.

4. Jetzt wollen wir die Methode auf *stehende magneto hydrodynamische Wellen in torusförmigem Hohlraum* anwenden. Es ist bekannt⁷, daß in einem endlichen zylindrischen Hohlraum, dessen Wand ein idealer elektrischer Leiter ist, die gemischten magneto hydrodynamischen Schwingungen nicht auftreten; die Randbedingung an den Endflächen des Hohlraums kann nämlich nur für die longitudinalen und für die transversalen Wellen erfüllt werden.

Die Methode von L. DE BROGLIE⁸, die er bei der annähernden Beschreibung der elektromagnetischen Eigenschwingungen des Torus gebraucht hat, können wir leicht auf den Fall magneto hydrodynamischer Eigenschwingungen verallgemeinern. Bei einem Torus tritt eine Periodizitätsbedingung an die Stelle der Randbedingung an den Endflächen der endlichen Röhre; diese Periodizitätsbedingung kann auch für die gemischten Wellen erfüllt werden. Es ist zu bemerken, daß diese Methode nur für solche Schwingungsmoden brauchbar ist, deren Wellenlänge im Verhältnis zu dem Umfang der Achsenlinie des Torus klein ist. Eine weitere Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist, daß das äußere magnetische Feld in dem zu der Achse des Torus senkrechten Schnitt homogen ist. Bei dieser Methode lassen wir endlich die Richtungsänderung der magnetischen Feldstärke längs der Torusachse außer acht. Das bedeutet, daß diese Methode nur für einen großen Torus zu brauchbaren Ergebnissen führt. Unter Heranziehung der erwähnten Periodizitätsbedingung und der für den Wellenleiter kreisförmigen Querschnittes erhaltenen Ergebnisse kann man die erlaubten Frequenzen der verschiedenen Schwingungsformen leicht berechnen.

⁷ SZABÓ, J.: Nuovo Cim. X 18, 813 (1960).

⁸ BROGLIE, L. DE: Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques. Paris: Gautier-Villars 1951.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Die optischen Eigenschaften dielektrischer Schichten mit kleinen Homogenitätsstörungen

Von

G. KOPPELMANN und K. KREBS

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. März 1961)

The reflectivity near the polarizing angle is being calculated both for slightly non-homogeneous dielectric films (possessing small gradients in the refractive index) and also for double layers having slightly different refractive indices. Thus discrepancies can be removed which may arise, when the refractive indices are determined from the Brewster angle, and it was also possible to work out a procedure which permits to analyse the structure of the various layers from experimentally obtained spectral reflectivity curves near the Brewster angle.

1. Einleitung

In der Physik der heute viel benutzten dünnen dielektrischen Schichten spielt die Kenntnis ihrer Brechzahl n_s eine große Rolle. Eine einfache, handliche Methode sie direkt an den dünnen Schichten zu bestimmen, wurde von F. ABELÈS¹ angegeben und wird seitdem häufig verwendet²⁻⁷.

Sie beruht darauf, daß der Polarisations- oder Brewster-Winkel φ_p für die Grenzfläche Luft/Schicht bestimmt wird, das ist der Winkel, unter dem die Reflexion von parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht gleich Null wird, wobei dann gilt $\tan \varphi_p = n_s$. In diesem Fall rührt das Reflexionsvermögen R der Schicht nur von der Grenzfläche Schicht/Träger her und ist, wie leicht bewiesen werden kann, gleich dem Reflexionsvermögen R_T der unbeschichteten Trägerfläche. Experimentell findet man also den Winkel φ_p (z. B. durch visuelle Beobachtung) als den Einfallswinkel, unter dem benachbarte beschichtete und schichtfreie Stellen des Trägers gleiches Reflexionsvermögen haben, für den also $R/R_T = 1$ ist. ABELÈS² erhielt so z. B. für zwei Kryolithschichten $n_s = 1,300$ bzw. $1,330$ mit einem Fehler von $\pm 0,002$. Das Verfahren scheint also trotz seiner Einfachheit sehr genau zu sein.

Nach dieser Methode wurden auch von uns Brechzahlmessungen unter anderem an Kryolithschichten verschiedener Dicke im Sichtbaren

¹ ABELÈS, F.: C. R. Acad. Sci., Paris **228**, 553 (1949).

² ABELÈS, F.: J. Phys. Radium **11**, 310 (1950).

³ BASSET, Y.: J. Phys. Radium **12**, 66 (1951).

⁴ HASS, G.: Vacuum **2**, 331 (1952).

⁵ POLSTER, D., and R. W. WOODRUFF: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 346 (1953).

⁶ HEAVENS, O. S., u. S. D. SMITH: J. Opt. Soc. Amer. **47**, 469 (1957).

⁷ TRAUB, A. C., u. H. OSTERBERG: J. Opt. Soc. Amer. **47**, 62 (1957).

vorgenommen, die ein auf den ersten Blick sehr befremdendes Ergebnis zeitigten (Fig. 1). Es ergab sich für die Brechzahl eine Wellenlängenabhängigkeit, die stärker und auch von anderer Art war, als sie durch Dispersion bedingt sein könnte; zum Teil erscheinen sogar ausgesprochene Unstetigkeiten in der Kurve $n(1/\lambda)$. In gewissen Bereichen war die Brechzahl nach diesem Verfahren gar nicht zu messen, da sich kein Winkel finden ließ, bei dem das Reflexionsvermögen des unbeschichteten Trägers gleich dem des beschichteten war. — In einem anderen (in der Figur nicht dargestellten) Fall konnten sogar für eine bestimmte Wellen-

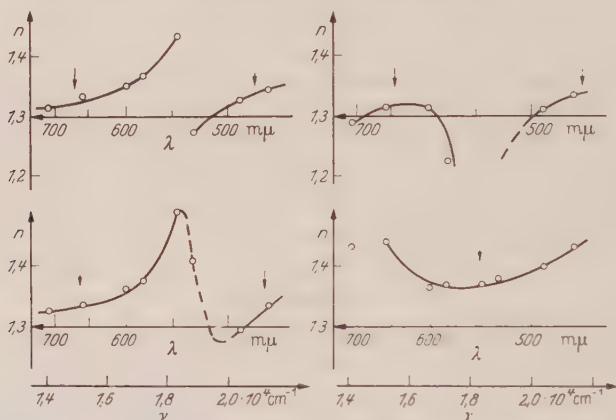


Fig. 1. Die nach dem Abelès-Verfahren gemessene Brechzahl n als Funktion der Wellenlänge λ (bzw. Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$) für vier relativ dicke Kryolithschichten ($n_1 d_1 = 0,8$ bis $1,1 \mu$). (Die senkrechten Pfeile kennzeichnen die Stellen an denen $n_1 d_1 \cos \varphi_1 = (2m+1) \cdot \lambda/4$ ist, $m = 0, 1, 2, \dots$; s. auch Abschn. 3)

länge drei weit auseinander liegende Winkel gefunden werden, für welche die Bedingung $R = R_T$ erfüllt war, die den Brechzahlen $n_s = 1,06, 1,63$ und $2,20$ entsprechen würden*.

Offensichtlich liegen hier erhebliche Widersprüche vor, zu deren Klärung die der Abelès-Methode zugrunde liegende Theorie einer neuen, erweiterten Behandlung unterzogen werden soll und zwar, den von BOUSQUET^{8,9} entwickelten Vorstellungen folgend dadurch, daß die Annahme einer optisch homogenen, von der Trägergrenzfläche bis zur Luftgrenzfläche reichenden Schicht fallen gelassen wird. Auf das gelegentliche Auftreten von derartigen Inhomogenitäten, d.h. Änderungen der Brechzahl innerhalb der Schichten, wurde auch schon aus Messungen

* Auch in der Literatur^{5,6} wird zum Teil von Abweichungen zwischen den aus dem Brewster-Winkel und den aus anderen optischen Messungen an der gleichen Schicht bestimmten Brechzahlen berichtet.

⁸ BOUSQUET, P.: C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 2502 (1955).

⁹ BOUSQUET, P.: Ann. Phys., Paris **2**, 163 (1957).

bei senkrechtem Lichteinfall geschlossen¹⁰⁻¹², und dies erscheint auch keineswegs als gewaltsame Hypothese, wenn man an die während der Herstellung sich ändernden Aufdampfungsbedingungen denkt (Struktur und Temperatur der Unterlage, Zustand des Vakuums, eventuell auch Aufdampfrate und andere).

Nachdem die Theorie der Einfachschichten hier also versagt, liegt es nahe, als nächste etwas genauere Näherung schwach inhomogene Schichten mit einem kleinen Brechzahlgradienten oder auch Doppelschichten mit etwas verschiedenen Brechzahlen zu betrachten. Es soll daher im folgenden die Reflexion (von parallel der Einfallsebene polarisiertem Licht) vorwiegend in der Nähe des Brewster-Winkels für solche Schichten berechnet werden. Hierdurch können nun tatsächlich die Widersprüche geklärt werden, die bei der Brechzahlbestimmung nach ABELÈS aus dem Brewster-Winkel auftreten, und es können die Bedingungen aufgezeigt werden, unter denen dieses Verfahren einwandfreie Ergebnisse liefert. Außerdem gelingt dabei die Angabe einer Methode, durch Auswertung der (in der Umgebung des Brewster-Winkels) gemessenen Reflexionskurven den Schichtaufbau zu analysieren. Für Doppelschichten lassen sich dann z.B. außer der mittleren Brechzahl und der Gesamtdicke auch Brechzahldifferenzen und Dicke der Teilschichten angeben. Die Anwendung auf Messungen, die wir an einer Reihe von Kryolithschichten vorgenommen haben, soll in einer weiteren Arbeit erfolgen.

2. Das Reflexionsvermögen in der Umgebung des Brewster-Winkels

a) Einfachschicht. Für das Reflexionsvermögen R_1 einer absorptionsfreien, homogenen, isotropen Einfachschicht gilt¹³

$$R_1 = \frac{r_{01}^2 + r_{1T}^2 + 2r_{01}r_{1T}\cos\Phi_1}{1 + r_{01}^2r_{1T}^2 + 2r_{01}r_{1T}\cos\Phi_1} \quad \text{mit} \quad \Phi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos\varphi_1, \quad (1)$$

wobei λ = Wellenlänge im Vakuum, d_1 = Schichtdicke, n_k und φ_k = Brechzahl und Brechungswinkel im Medium k (Index 0 = Luft, 1 = Schicht, T = Schichtträger). Es sei im folgenden nur die parallel zur Einfallsebene polarisierte Komponente betrachtet, denn nur für diese ergibt sich beim Brewster-Winkel der so stark ausgeprägte und für die Ermittlung der optischen Daten interessante Gang. Die Fresnel-Koeffizienten für die Grenzfläche zwischen den Medien i und k sind hierbei

$$r_{ik} = \frac{n_i \cos \varphi_k - n_k \cos \varphi_i}{n_i \cos \varphi_k + n_k \cos \varphi_i} \equiv \frac{\operatorname{tg}(\varphi_k - \varphi_i)}{\operatorname{tg}(\varphi_k + \varphi_i)}. \quad (2)$$

¹⁰ BAUER, G.: Ann. Phys., Lpz. (5) **19**, 434 (1934).

¹¹ DELL, H.A.: Proc. Phys. Soc. Lond. **62B**, 81 (1949).

¹² HALL, J.F.: J. Opt. Soc. Amer. **47**, 662 (1957).

¹³ Siehe z.B. MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Teil 1. Stuttgart 1950.

Für den Polarisationswinkel φ_{0p} für die Grenzfläche 0; 1 ist $r_{01} = 0$ (da $\varphi_{0p} + \varphi_{1p} = \pi/2$) und $\operatorname{tg} \varphi_{0p} = n_1/n_0$. Für reflexionsvermindernde Schichten sind insbesondere auch in der Umgebung des Polarisationswinkels die r_{ik} klein, so daß man im Nenner von (1) die Glieder mit $r_{ik} \cdot r_{pq} \ll 1$ immer vernachlässigen kann (d.h. Vernachlässigung der Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht). — Es gilt ferner, aus (2) folgend,

$$\frac{r_{01} + r_{1T}}{1 + r_{01}r_{1T}} = \frac{n_T \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_T}{n_T \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_T} = r_{0T}. \quad (3)$$

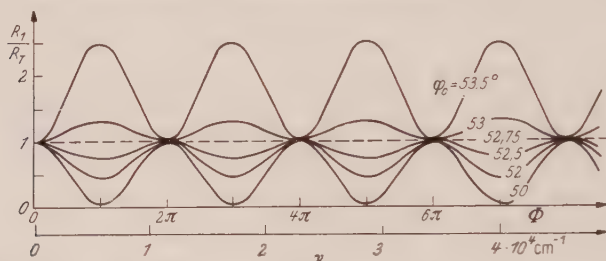


Fig. 2. Die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens R_1 für eine Einfachschicht ($n_1 = 1,315$, $n_1 d_1 = 0,55 \mu$) in der Umgebung des Polarisationswinkels, bezogen auf das Reflexionsvermögen R_T der unbeschichteten Quarzglas-Trägerfläche ($n_T = 1,46$; $n_0 = 1$). Abszisse: $\nu = 1/\lambda$ und $\Phi = 4\pi \nu n_1 d_1 \cos \varphi_1$

Dieser Ausdruck ist aber gerade identisch mit dem Reflexionskoeffizienten r_{0T} einer unbeschichteten Grenzfläche 0; T. Unter Berücksichtigung von $r_{01} \cdot r_{1T} \ll 1$ ist also

$$r_{0T} \approx r_{01} + r_{1T}. \quad (4)$$

Experimentell läßt sich nun relativ leicht und genau das Verhältnis des Reflexionsvermögens von beschichteter und unbeschichteter Glas-trägerfläche R_1/R_T messen ($R_T = r_{0T}^2$). Aus (1) folgt so mit $\cos \Phi = 1 - 2 \sin^2 \Phi/2$, $r_{ik} \cdot r_{pq} \ll 1$ und (4)

$$R_1/R_T \approx 1 - \frac{4r_{01}r_{1T}}{r_{0T}^2} \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}. \quad (5)$$

Da Φ_1 proportional zur Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$ ist, stellt (5) eine Näherungsformel für die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens einer Einfachschicht dar. Ein numerisches Beispiel ist in Fig. 2 für einige Winkel φ_0 in der Umgebung des Polarisationswinkels φ_{0p} angegeben. In diesem idealen, der Abelès-Methode ursprünglich zugrunde gelegten Fall wird also aus der experimentell hergestellten Bedingung $R/R_T = 1$ stets wirklich der Brewster-Winkel (in diesem Beispiel $52,75^\circ$) und damit die wahre Brechzahl $n_1 = \operatorname{tg} \varphi_{0p}$ erhalten, und zwar unabhängig von der gerade benutzten Wellenlänge.

b) **Doppelschicht.** Für das Reflexionsvermögen R_2 einer Zweifachschicht (Fig. 3) gilt, ebenfalls unter der Voraussetzung $r_{ik} \cdot r_{pq} \ll 1$, mit analogen Bezeichnungen wie für die Einfachschicht*

$$R_2 \approx r_{01}^2 + r_{12}^2 + r_{2T}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos \Phi_1 + 2r_{12}r_{2T} \cos \Phi_2 + \left. \begin{array}{l} \\ + 2r_{01}r_{2T} \cos (\Phi_1 + \Phi_2). \end{array} \right\} \quad (6)$$

In diesem Falle gilt an Stelle von (4)

$$r_{0T} \approx r_{01} + r_{12} + r_{2T} \quad (7)$$

($r_{0T}^2 = R_T$ Reflexionsvermögen des schichtfreien Glasträgers), so daß statt (5) folgt

$$R_2/R_T = 1 - A_1 \sin^2 \Phi_1/2 - A_2 \sin^2 \Phi_2/2 - A_3 \sin^2 (\Phi_1 + \Phi_2)/2 \left. \begin{array}{l} \\ \text{mit} \quad A_1 = \frac{4r_{01}r_{12}}{r_{0T}^2}, \quad A_2 = \frac{4r_{12}r_{2T}}{r_{0T}^2}, \quad A_3 = \frac{4r_{01}r_{2T}}{r_{0T}^2}. \end{array} \right\} \quad (8)$$

Zwei numerische Beispiele zeigt Fig. 4a b.

Für den Polarisationswinkel $\varphi_0 = \varphi_{0p}$ der Grenzfläche 0; 1 ist $r_{01} = 0$. Es ergibt sich dann aber nicht mehr wie bei einer Einfachschicht $R/R_T = 1$, sondern R_2/R_T ist dann eine \sin^2 -Funktion mit dem Argument $\Phi_2/2 = 2\pi n_2 d_2 \cos \varphi_2$ und der Amplitude A_2 , die die Gerade $R_2/R_T \equiv 1$ bei $\Phi_2 = m \cdot 2\pi$ ($m = 0; 1; 2 \dots$) berührt (z. B. in Fig. 4a b punktierte Kurven für $\varphi_0 = \varphi_{0p} = 52,32^\circ$ bzw. $53,16^\circ$).

Auch die anderen Kurven $R_2/R_T = F(\nu)$ für $\varphi_0 \neq \varphi_{0p}$ zeigen einen wesentlichen anderen Verlauf als im Falle einer Einfachschicht. Insbesondere erfolgt der Übergang von den Maxima der Kurven $\varphi_0 > \varphi_{0p}$ in die Minima der Kurven $\varphi_0 < \varphi_{0p}$ nicht über eine Gerade, sondern durch fortgesetzte Verschiebung der ganzen Kurven einerseits zu längeren Wellen und andererseits zu kleineren Werten von R_2/R_T (bzw. in Fig. 4b umgekehrt), ohne daß sich die Kurvenform in der näheren Umgebung von $\varphi_0 = \varphi_{0p}$ wesentlich ändert. Die Einzelheiten des Überganges hängen natürlich von den speziellen Schichtdaten ab.

Die Betrachtung der Fig. 4a, b lehrt, daß bereits die Anwesenheit einer Oberschicht von nur $1/10$ der optischen Dicke der Hauptschicht ($\Phi_1/\Phi_2 = 0,1$) und relativ geringer Brechzahldifferenz genügt, um die Anwendung der Abelès-Methode in der ursprünglichen Form unmöglich zu machen. Bestimmt man z. B. aus der Fig. 4a, b die Winkel φ_{0A} , für die $R_2/R_T = 1$ ist, so ergeben sich aus $n_A = \operatorname{tg} \varphi_{0A}$ scheinbare Brechzahlen, die zum Teil weit von den tatsächlichen Brechzahlen entfernt

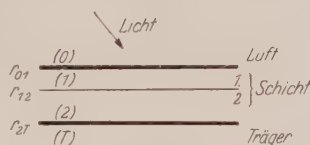


Fig. 3. Zum Reflexionsvermögen einer Doppelschicht

* Formel (6) folgt z. B. leicht aus H. MAYER l. c. Gl. (167,1).

liegen und zu einer merkwürdigen (scheinbaren) Dispersionskurve führen (Fig. 5), welche eine große Ähnlichkeit mit den experimentell

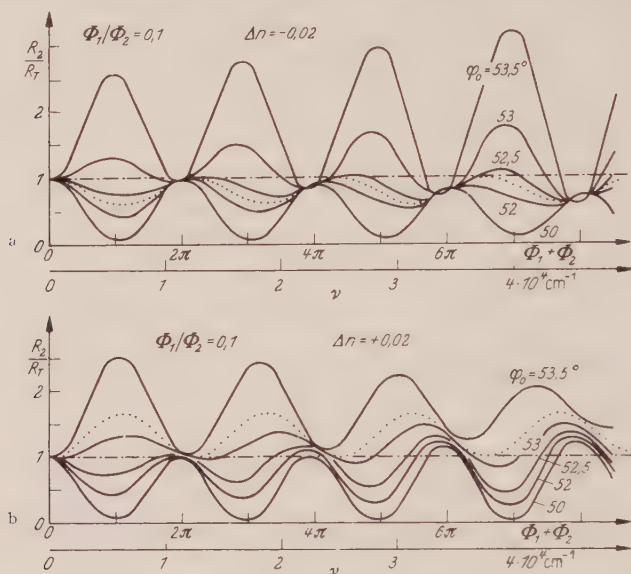


Fig. 4 a u. b. Die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens für zwei Doppelschichten mit geringem Brechzahlenunterschied $\Delta n = \pm 0,02$. Schichtkonstanten: a) $n_1 = 1,295$; b) $n_1 = 1,335$; ferner $n_2 = 1,315$, $n_T = 1,46$, $n_1 d_1 + n_2 d_2 = 0,55 \mu$, $n_1 d_1 / n_2 d_2 \approx d_1 / d_2 = 0,1$ („Polarisationskurve“ punktiert)

an Kryolith-Schichten gemessenen Kurven der Fig. 1 besitzen. — Wie man dennoch aus Kurven wie die der Fig. 4 brauchbare Ergebnisse gewinnen kann, wird weiter unten in Abschnitt 3 und 5 beschrieben.

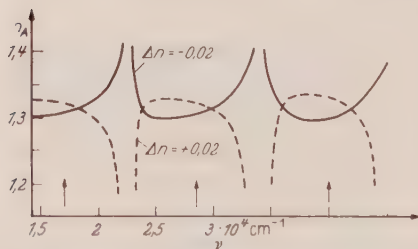


Fig. 5. Aus den Fig. 4 a, b entsprechend der Bedingung: $R/R_1 = 1$ für φ_A , $\tan \varphi_A = n_A$ berechnete „scheinbare Dispersionskurven“. — Die Pfeile kennzeichnen die Stellen, an denen die optische Gesamtdicke $(2m + 1) \cdot \lambda/4$ ist

c) **Inhomogene Schichten.** Als schwach inhomogene Schichten seien solche Schichten bezeichnet, in denen sich der Brechungsindex kontinuierlich und hinreichend langsam von einem Wert n'_1 an der Grenzfläche Schicht/Luft bis zu einem Wert n''_1 an der Grenzfläche Schicht/Träger ändert, wobei die Größe $|(n'_1/n''_1) - 1| < 0,1$ sei. Für senkrechten Lichteinfall haben z.B. BAUER¹⁰ und KOFINK und MENZER¹⁴ diesen Fall auf Grund der elektromagnetischen Theorie behandelt. SCHRÖDER¹⁵ konnte

¹⁴ KOFINK, W., u. E. MENZER: Ann. Phys., Lpz. (5) **39**, 388 (1941).

¹⁵ SCHRÖDER, H.: Ann. Phys., Lpz. (5) **39**, 55 (1941).

zeigen, daß man zu den gleichen Ergebnissen nach der Methode der Teilstrahlensummation gelangt. Für das Reflexionsvermögen ergibt sich dann die gleiche Formel wie für eine homogene Schicht (1), wobei aber für die Fresnel-Koeffizienten hier anzusetzen ist

$$r_{01} = \frac{n_0 - n'_1}{n_0 + n'_1}, \quad r_{1T} = \frac{n''_1 - n_T}{n''_1 + n_T} \quad (9)$$

und für die Brechzahl der Schicht im Ausdruck für die Phase Φ_1 ein mittlerer Wert \bar{n}_1 . Die Art und Weise, wie der Brechungsindex in der Schicht sich ändert, spielt also (wegen der vorausgesetzten Kleinheit der Brechzahldifferenz) bei dieser Näherung keine Rolle.

Übertragen wir nun diese Überlegungen auf den Fall der Reflexion bei schiefem Lichteinfall. Es falle Licht unter dem Winkel φ_0 auf die Grenzfläche 0; 1. Dort wird es entsprechend dem Snelliusschen Gesetz $\sin \varphi_0 / \sin \varphi'_1 = n'_1 / n_0$ gebrochen und läuft innerhalb der Schicht zunächst unter dem Winkel φ'_1 weiter. Da sich hier jedoch die Brechzahl kontinuierlich ändert, wird der Strahl gekrümmt und die hintere Grenzfläche unter einem etwas anderen Winkel φ''_1 erreichen. Nach einer weiteren Brechung setzt sich der Strahl unter dem Winkel φ_T im Glasträger fort.

Für das Reflexionsvermögen R_i dieser schwach inhomogenen Schicht erhält man — analog zu den Überlegungen von H. SCHRÖDER — die gleiche Formel, wie für eine homogene Einfachschicht (1), wobei jedoch zu setzen ist

$$r_{01} = \frac{\operatorname{tg}(\varphi_0 - \varphi'_1)}{\operatorname{tg}(\varphi_0 + \varphi'_1)}, \quad r_{1T} = \frac{\operatorname{tg}(\varphi''_1 - \varphi_T)}{\operatorname{tg}(\varphi''_1 + \varphi_T)}. \quad (10)$$

Mit der Näherung $r_{ik} \cdot r_{pq} \ll 1$ folgt so

$$R_i/R_T = \frac{(r_{01} + r_{1T})^2}{r_{0T}^2} - \frac{4r_{01}r_{1T}}{r_{0T}^2} \sin^2 \frac{\Phi}{2}, \quad \Phi = 4\pi n \bar{n}_1 d_1 \cos \bar{\varphi}_1 \quad (11)$$

(\bar{n}_1 und $\bar{\varphi}_1$ Mittelwerte). Zwei numerische Beispiele mit $\Delta n = n'_1 - n''_1$ größer bzw. kleiner als Null sind in Fig. 6 aufgezeichnet.

Für die inhomogene Schicht gilt im Gegensatz zur homogenen $(r_{01} + r_{1T})/r_{0T} \neq 1$: Der Unterschied $\varphi'_1 - \varphi''_1$ sei nur gering

$$\varphi'_1 - \varphi''_1 = \delta, \quad |\delta| \ll \bar{\varphi}_1, \quad \frac{n'_1}{n''_1} = \frac{\sin \varphi''_1}{\sin \varphi'_1} \approx 1 - \delta \operatorname{ctg} \bar{\varphi}_1, \quad (12)$$

also

$$\delta = \frac{n''_1 - n'_1}{n''_1} \operatorname{tg} \bar{\varphi}_1. \quad (12a)$$

Ferner liefert eine Entwicklung von r_{01} [entsprechend (10)]

$$r_{01} \equiv r_{01}(\varphi_0; \varphi'_1) = r_{01}(\varphi_0; \varphi''_1) + \frac{\partial r_{01}}{\partial \varphi_1} \delta. \quad (13)$$

Also folgt für $(r_{01} + r_{1T})$ in (11) unter Beachtung von (13)

$$r_{01}(\varphi_0; \varphi_1') + r_{1T}(\varphi_1''; \varphi_T) = r_{0T} + \frac{\partial r_{01}}{\partial \varphi_1} \delta. \quad (13a)$$

Speziell für den Polarisationswinkel und seine nächste Umgebung ist [aus (10) folgend] $\partial r_{01}/\partial \varphi_1 \approx -\operatorname{ctg} 2\bar{\varphi}_1$. Somit ergibt sich aus (12a), (13a)

$$\left(\frac{r_{01} + r_{1T}}{r_{0T}} \right)^2 \approx \left(1 + \frac{1}{r_{0T}} \frac{\operatorname{tg} \bar{\varphi}_1}{\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}_1} \frac{n_1' - n_1''}{\bar{n}_1} \right)^2. \quad (14)$$

Die Kurven R_i/R_T sind also hier gegenüber denen im homogenen Fall im wesentlichen nur um einen zu $(n_1' - n_1'')$ proportionalen Betrag in der Höhe parallel ver-

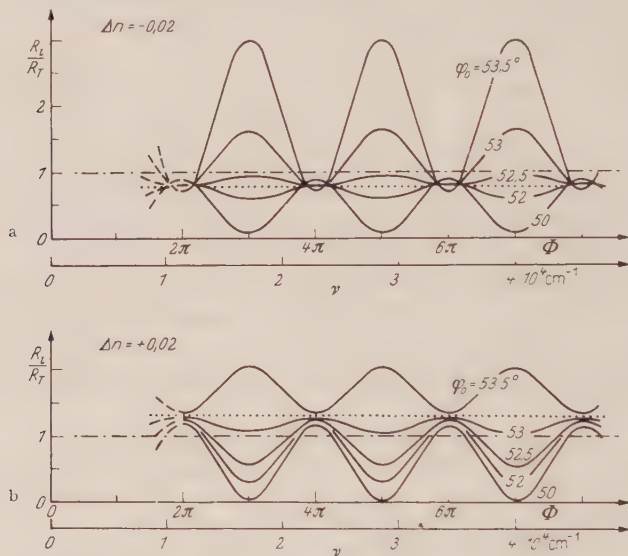


Fig. 6a u. b. Die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens für zwei schwach inhomogene Schichten: a) $n_1' = 1,295$, b) $n_1' = 1,335$; ferner $n_1'' = 1,315$, $n_T = 1,46$, $\bar{n} \cdot d = 0,55\mu$

schoben. — Man kann ferner zeigen, daß man für eine Zweifachschicht, deren Teilschichten schwach inhomogen sind, zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangt.

Auch für die Fig. 6 gilt das bereits bei Fig. 4 Gesagte: nämlich, daß die Abelès-Methode der Brechzahlbestimmung aus $R/R_T = 1$ auch hier versagen muß.

3. Brechzahlbestimmung aus dem Polarisationswinkel an Schichten mit kleinen Störungen

Nach dem obigen scheint es zunächst so, als ob die Abeles-Methode nur bei Vorhandensein von absolut homogenen Schichten anwendbar ist und schon durch geringe Störungen und Inhomogenitäten unbrauchbar wird. Es läßt sich aber zeigen, daß man auch hier brauchbare Ergebnisse erhält, wenn man solche Gesamtschichtdicken bzw. Wellenlängen verwendet, für die am Polarisationswinkel $\Phi_1 + \Phi_2 \approx (2m + 1)\pi$

ist; (diese Stellen, für die also die optische Gesamtdicke $(n_1 d_1 \cos \varphi_1 + n_2 d_2 \cos \varphi_2) \approx \lambda/4, 3\lambda/4, \dots$ ist, seien im folgenden kurz als „ $\lambda/4$ -Stellen“ bezeichnet). Es ergeben sich dann nämlich für $n_A = \operatorname{tg} \varphi_{0A}$ im Falle einer Doppelschicht Werte, die zwischen den Brechzahlen n_1, n_2 der Einzelschichten liegen, und im Falle einer inhomogenen Schicht sogar genau den Mittelwert $(n'_1 + n''_1)/2$ darstellen. In der Umgebung der „ $\lambda/2$ -Stellen“ ergeben sich dagegen zum Teil für n_A sehr stark abweichende Werte. — Dies steht auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. Fig. 1; „ $\lambda/4$ -Stellen“ durch Pfeile gekennzeichnet).

Für eine Doppelschicht ergibt sich für $R_2/R_T = 1$ an den Stellen $\Phi_1 + \Phi_2 = (2m+1)\pi$ (d.h. $\sin^2 \Phi_2/2 = \cos^2 \Phi_1/2 = 1 - \sin^2 \Phi_1/2$) aus Gl. (8)

$$\left[\frac{r_{01} + r_{12}}{r_{12}} \right] = \left(\frac{r_{2T} - r_{01}}{r_{2T}} \right) \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}. \quad (15)$$

Für $\operatorname{tg} \varphi_0 = n_1$ ist $r_{01} = 0$, für $\operatorname{tg} \varphi_0 = n_2$ ist $r_{02} = r_{01} + r_{12} = 0$ (d.h. $r_{01} = -r_{12}$). In diesem Winkelbereich ändert sich also $[\]$ von $+1$ bis 0 und $()$ von 1 bis $1 + r_{12}/r_{2T}$. Für kleine Brechzahlendifferenzen $n_1 - n_2$ ist $r_{12}/r_{2T} \ll 1$ und da $0 \leq \sin^2 \Phi_1/2 \leq 1$, wird die Formel (15) durch einen Winkel φ_{0A} erfüllt, dessen Tangens zwischen n_1 und n_2 liegt.

Für eine genügend dünne Oberschicht ($n_1 d_1 \cos \varphi_1 \ll \lambda/4$, d.h. $\sin^2 \Phi_1/2 \ll 1$) ergibt sich aus (15) $r_{01} + r_{12} \approx 0$ und damit also aus dem (durch $R_2/R_T = 1$ gegebenen) Winkel φ_{0A} etwa die Brechzahl der Unterschicht $n_A = n_2$. — Für eine sehr dünne Unterschicht dagegen ($\Phi_2 \ll \pi$; $\Phi_1 \approx \Phi_1 + \Phi_2 = (2m+1)\pi$) wird $\sin^2 \Phi_1/2 \approx 1$ und damit nach (15) $r_{01} \approx 0$; aus dem Winkel φ_{0A} bekommt man dann die Brechzahl $n_A = n_1$ der Oberschicht. Man erhält also nach dem Abelès-Verfahren, angewendet auf Schichten mit $\lambda/4$ -Dicken, bei sehr kleinen Störungen jeweils die Brechzahl der Hauptschicht.

Bei schwach inhomogenen Schichten von $\lambda/4$ -Dicke ($\Phi = (2m+1)\pi$) folgt aus (11) und $R_i/R_T = 1$

$$r_{0T}^2 = (r_{01} - r_{1T})^2 \quad \text{d.h.} \quad (+) r_{0T}(\varphi_0; \varphi_T) = r_{01}(\varphi_0; \varphi'_1) - r_{1T}(\varphi'_1; \varphi_2). \quad (16)$$

Andererseits gilt

$$r_{0T}(\varphi_0; \varphi_T) = r_{01}(\varphi_0; \varphi''_1) + r_{1T}(\varphi''_1; \varphi_2).$$

Daraus folgt*

$$r_{01}(\varphi_0; \varphi'_1) + r_{01}(\varphi_0; \varphi''_1) = 0, \quad (17a)$$

d.h.

$$\frac{\operatorname{tg}(\varphi_0 - \varphi'_1)}{\operatorname{tg}(\varphi_0 + \varphi'_1)} + \frac{\operatorname{tg}(\varphi_0 - \varphi''_1)}{\operatorname{tg}(\varphi_0 + \varphi''_1)} = 0. \quad (17b)$$

Die Gl. (17b) wird erfüllt für einen Winkel $\varphi_0 = \varphi_{0A}$, der zwischen $(\pi/2 - \varphi'_1)$ und $(\pi/2 - \varphi''_1)$ liegt, weil dann die Nenner verschiedene Vorzeichen haben, und φ_{0A} liegt dann recht genau in der Mitte zwischen den beiden Polarisationswinkeln für n'_1 und n''_1 (d.h. $n_A \approx (n'_1 + n''_1)/2$)**.

* Das Pluszeichen in (16) liefert eine zu (17) analoge Beziehung für den Polarisationswinkel an der Grenzfläche 1; 2, der sich jedoch bei Einfallswinkeln φ_0 ergibt (z.B. $\varphi_0 \approx 80^\circ$), die praktisch weit außerhalb des interessierenden Winkelbereiches um φ_{0p} liegen ($\varphi_{0p} \approx 50^\circ$).

** Man erhält also nach dem Abelès-Verfahren durchaus nicht immer die Brechzahl an der Schichtoberfläche, wie man mit dem Ansatz $r_{01} = 0$ nach einer in ⁵ angegebenen, vereinfachenden Betrachtung annehmen könnte.

4. Eigenschaften der Reflexionskurven für Schichten mit kleinen Brechzahlstörungen

Um die Auswertung von experimentell gefundenen Kurvenscharen zu erleichtern, seien die Eigenschaften von inhomogenen und Doppelschichten mit vergleichsweise kleinen Störungen an Hand der oben ab-

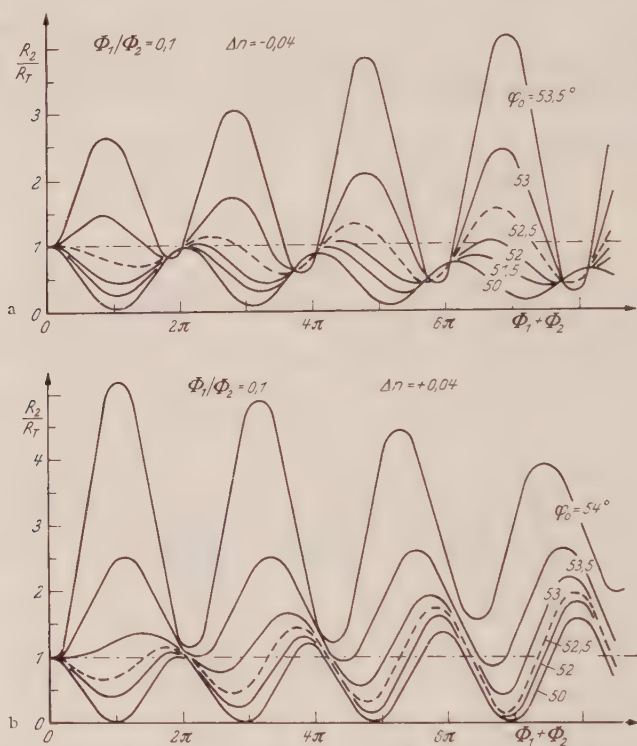


Fig. 7a u. b. Reflexionsvermögen für zwei Doppelschichten mit etwas größerer Brechzahl Differenz $\Delta n = \pm 0,04$: a) $n_1 = 1,275$, b) $n_1 = 1,355$; ferner $n_2 = 1,315$, $\bar{n}_T = 1,46$, $d_1/d_2 = 0,1$

geleiteten Formeln und einiger durchgerechneter Beispiele (Fig. 4, 6, 7, 8) etwas eingehender betrachtet.

Für eine typische reflexionsvermindernde Schicht wurde die Brechzahl $n_2 = 1,315$ (Pol.-Winkel $q_{0p} = 52,75^\circ$) angenommen und für die Oberschicht um $\Delta n = n_1 - n_2 = \pm 0,02$ bzw. $\pm 0,04$ verschiedene Brechzahlen angesetzt. Als Abszisse wurde $(\Phi_1 + \Phi_2)$ verwendet und das Verhältnis Φ_1/Φ_2 (und damit $d_1/d_2 = \Phi_1/\Phi_2$) jeweils vorgegeben. Die optische Gesamtdicke ($n_1 d_1 + n_2 d_2$) ist in allen betrachteten Schichten gleich; für andere Gesamtdicken ändert sich dann nur der Maßstab der ν -Scala für die Abszisse. — Die im betrachteten kleinen Winkel-

bereich ($\varphi_0 = 50$ bis $53,5^\circ$) nur geringe Variation der Phasenausdrücke Φ durch den Faktor $\cos \varphi$ wurde der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

Die Kurvenscharen zeigen einige charakteristische Eigenschaften. In der Nähe der Stellen $\Phi_1 + \Phi_2 = 2m\pi$ ($\lambda/2$ -Stellen) ergeben sich ge-

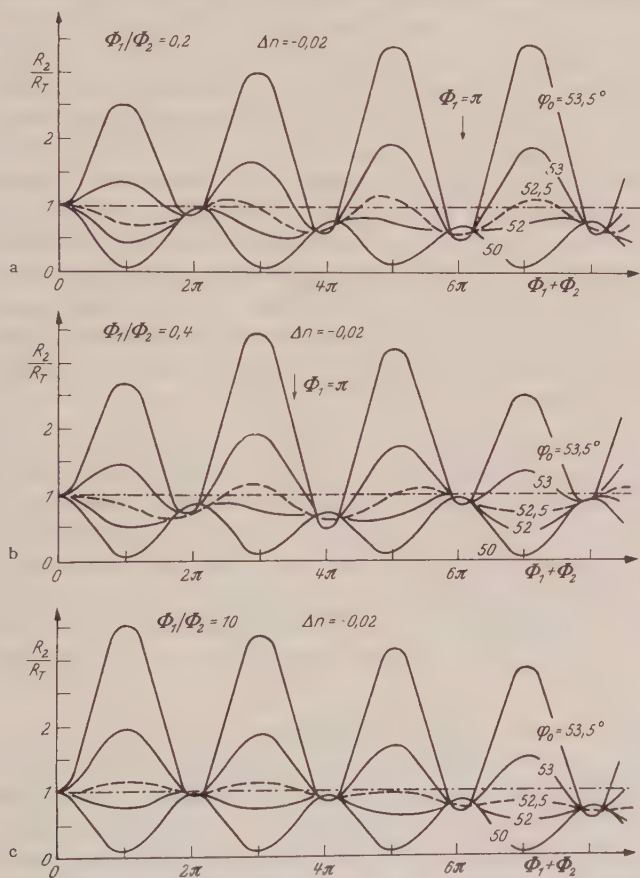


Fig. 8a-c. Reflexionsvermögen für drei Doppelschichten mit verschiedenen dicken Oberschichten, jedoch konstanter Gesamtdicke ($n_1 d_1 + n_2 d_2$): a) $d_1/d_2 = 0,2$, b) $d_1/d_2 = 0,4$, c) $d_1/d_2 = 10$; ferner $n_1 = 1,295$, $n_2 = 1,315$, $n_T = 1,46$

wisse „Schwingungsknoten“. Bei einer homogenen Schicht (Fig. 2) berühren sich hier alle Kurven, für $\Delta n < 0$ überschneiden sie sich (Fig. 4a; 7a), für $\Delta n > 0$ rücken die Kurven auseinander (Fig. 4b; 7b). Für $\Delta n < 0$ liegen alle „Knoten“ im Bereich $R_2/R_T \leq 1$ und für $\Delta n > 0$ bei $R_2/R_T \geq 1$ *. Ferner erfolgt der Übergang an den Stellen

* Man kann zeigen, daß diese Knoteneigenschaften sich nicht auf die behandelten Beispiele beschränken, sondern allgemein gelten, solange $\Delta n \ll n$ ist.

$\Phi_1 + \Phi_2 = (2m + 1)\pi$ ($\lambda/4$ -Stellen) von den Maxima für $\varphi_0 > \varphi_{0p}$ zu den Minima für $\varphi_0 < \varphi_{0p}$ in charakteristischer Weise durch Verschiebung der Extremwerte und nicht, indem die „Schwingung“ mit ihrer Amplitude durch Null geht.

Diese Störungen (Überschneidung in den Knoten, Abweichung der Knoten von $R/R_T = 1$, „Restamplitude der Schwingung“ in der Umgebung des Polarisationswinkels φ_{0p} , systematische Änderung der Höhe der Extremwerte für die Kurven $\varphi_0 \neq \varphi_{0p}$) nehmen bei dünnen Oberschichten ($\Phi_1 < \pi$ d.h. $n_1 d_1 \cos \varphi_1 < \lambda/4$) mit wachsendem r zu, bis $\Phi_1 = \pi$ wird (wie z.B. in Fig. 8a, b), danach etwa symmetrisch wieder ab bis $\Phi_1 = 2\pi$ und so weiter. Dabei ändert sich auch jeweils die Richtung, in der sich die Maxima und Minima verschieben. Je größer Φ_1/Φ_2 ist, um so schneller wird natürlich der Umkehrpunkt $\Phi_1 = \pi$ erreicht. (Vgl. z.B. die Fig. 4a; 8a; 8b. Für $\Delta n > 0$ ergeben sich entsprechende Kurvenscharen.) Solange die Dicke der Oberschicht sehr klein gegen $\lambda/4$ ist ($\Phi_1 \ll \pi$), ist auch die Störung bzw. die Abweichung von den Kurven der homogenen Schicht gering (siehe z.B. die Extremwerte in Fig. 4a im Bereich $\Phi_1 + \Phi_2 \approx \pi$).

Wenn Φ_1/Φ_2 in die Größenordnung von 1 kommt, ist das periodische Anwachsen der Störungen nicht mehr gut zu beobachten. Wird schließlich Φ_1 sehr viel größer als Φ_2 , so ergibt sich ein anderes Bild der Kurvenschar (z.B. $\Phi_1/\Phi_2 = 10$, Fig. 8c). Auch hier zeigen sich mit r anwachsende Überschneidungen in den Knoten und ein Absinken der ganzen Kurvenschar (bis $\Phi_2 = \pi$ erreicht ist); doch erfolgt der Übergang der Maxima in die Minima über eine Kurve mit der „Rest-Amplitude“ Null und nicht durch seitliche Verschiebung der Extremwerte der Kurven.

Je größer nun die Brechzahl Differenzen sind (z.B. $\Delta n = \pm 0,02$ in Fig. 4, $\Delta n = \pm 0,04$ in Fig. 7), um so stärker sind die Störungen. Auch tritt bei größeren Δn die Ausbildung der charakteristischen „Knoten“ zurück (siehe z.B. Fig. 7b bei großem r). — Zusammenfassend kann man also sagen, daß für dünne Oberschichten die Störungen proportional zu der Größe $\Delta n \cdot \sin^2 \Phi_1/2$ sind, für dünne Unterschichten proportional zu $\Delta n \cdot \sin^2 \Phi_2/2$.

Wie die Fig. 6a, b zeigen, führen schwach inhomogene Schichten zu Kurvenscharen, die denen für Doppelschichten bis zum gewissen Grade ähnlich sind. Auch hier ergeben sich Knoten mit Überschneidungen bzw. Auseinanderrücken der Kurven und einer Lage wieder bei $R/R_T = 1$ für $\Delta n < 0$ und $R/R_T > 1$ für $\Delta n > 0$. Es tritt allerdings keine Verschiebung der Extremwerte beim Übergang Maxima in Minima ein, vielmehr ein Nulldurchgang der Amplitude. Die Kurven sind streng periodisch.

5. Verfahren zur Bestimmung der Konstanten einer Zweifachschicht

Wir wollen nun zeigen, daß man die Konstanten einer Doppelschicht (nicht zu große Störungen vorausgesetzt) wenigstens angenähert aus einer gemessenen Kurvenschar $R/R_T = F(\varphi)$ mit dem Parameter φ_0 in der Umgebung des Polarisationswinkels φ_{0p} relativ einfach bestimmen kann.

a) Nach den Ausführungen des letzten Abschnittes erhält man einige qualitative Aussagen bereits durch einfache Betrachtung des Kurvenbildes: Aus dem Auftreten von unscharfen „Schwingungsknoten“ kann man auf kleine Brechzahldifferenzen innerhalb der Schichten schließen (scharfe „Knoten“ für $\Delta n = 0$, s. Fig. 2). Das Vorzeichen von Δn läßt sich sofort aus der Überschneidung bzw. aus dem Auseinanderrücken in den „Knoten“, sowie aus deren Lage $R/R_T \leq 1$ ablesen. Das Verhalten der Extremwerte in der Umgebung des Polarisationswinkels (Durchgang der „Schwingungsamplitude“ durch Null oder kontinuierliche Verschiebung der Extremwerte) ermöglicht es, eine Doppelschicht von einer schwach inhomogenen Schicht zu unterscheiden (ausgenommen, wenn die Unterschicht nur sehr dünn ist).

b) Nach Formel (8) entstehen die Reflexionskurven für eine Zweifachschicht im allgemeinen durch Überlagerung von drei \sin^2 -Kurven, deren Perioden von den Schichtdicken ($d_1; d_2; d_1 + d_2$) und deren Amplituden von den Fresnel-Koeffizienten r_{ik} und damit vom Einfallswinkel φ_0 abhängen. r_{12} ist dabei näherungsweise proportional zu der relativ kleinen Brechzahldifferenz innerhalb der Schicht $\Delta n = n_1 - n_2$. Entsprechend zu (12a) ergibt sich nämlich ($\bar{\varphi}_1; \bar{n}_1$ Mittelwerte aus den wenig verschiedenen $\varphi_1; \varphi_2$ bzw. $n_1; n_2$):

$$\varphi_1 - \varphi_2 \approx \frac{n_2 - n_1}{\bar{n}_1} \operatorname{tg} \bar{\varphi}_1 \quad \text{also} \quad r_{12} \approx \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}_1} \approx - \frac{\Delta n}{\bar{n}_1} \frac{\operatorname{tg} \bar{\varphi}_1}{\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}_1}. \quad (18)$$

Wegen der Kleinheit von Δn wird r_{12} im allgemeinen wesentlich kleiner als die anderen Fresnel-Koeffizienten sein $r_{01} \gg r_{12}; r_{2T} \gg r_{12}$ (ausgenommen für Winkel in allernächster Umgebung des Polarisationswinkels). Damit folgt aus (8)

$$R_2/R_T \approx 1 - A_3 \sin^2(\Phi_1 + \Phi_2)/2 \quad \text{mit} \quad A_3 = \frac{4r_{01}r_{2T}}{r_{0T}^2}, \quad (19)$$

d.h. die Doppelschicht verhält sich für $\varphi_0 \neq \varphi_{0p}$ annähernd wie eine homogene Schicht, so daß man aus der Lage der Maxima und Minima bzw. aus der Periode die optische Gesamtdicke bestimmen kann ($n_1 d_1 \cos \varphi_1 + n_2 d_2 \cos \varphi_2$).

c) In sehr enger Umgebung des Polarisationswinkels φ_{0p} kann man dagegen umgekehrt wegen $r_{01} \approx 0$ $A_1 \approx A_3 \approx 0$ setzen. Für φ_{0p} bleibt also nach (8) eine einfache \sin^2 -Kurve, die je nach dem Vorzeichen von

A_2 entweder oberhalb oder unterhalb von 1 liegt und die Gerade $R/R_T = 1$ in den Punkten $\Phi_2 = 2m\pi$ berührt. Indem man also diese (hier so genannte) „Polarisationskurve“ aus der gemessenen Kurvenschar $R/R_T = F(\nu)$ herausucht (z. B. in Fig. 4 punktiert), erhält man mit φ_{0p} auch einen Wert für die Brechzahl n_1 der oberen Teilschicht, $n_1 = \text{tg } \varphi_{0p}$. Aus der Periode ($\Phi_2/2$) der „Polarisationskurve“ oder besser noch aus den Abszissenwerten der Berührungspunkte ($\Phi_2 = 2m\pi$) kann die optische Dicke der unteren Teilschicht $n_2 d_2 \cos \varphi_2$ bestimmt werden. Schließlich kann aus der Amplitude $A_2 = 4 \cdot r_{12} r_{2T} / r_{0T}^2$ nach (18) näherungsweise die Brechzahldifferenz $\Delta n = n_1 - n_2$ errechnet werden, da bei bekanntem n_T r_{0T} und mit (der hier hinreichenden Näherung) $n_1 \approx n_2$ auch r_{2T} berechnet werden kann.

d) Damit wären also grundsätzlich aus b) und c) alle Konstanten der Doppelschicht d_1 , d_2 , n_1 , Δn bestimmbar. Aus verschiedenen Gründen, vor allem wegen des Dispersionseinflusses (s. Abschn. 7), wird jedoch die Auswertung erschwert. Außerdem wäre eine gewisse Kontrolle wünschenswert, ob tatsächlich eine Zweifachschicht zur Deutung der Meßergebnisse ausreicht.

Durch Auswertung anderer Eigenschaften der gemessenen Kurvenscharen lassen sich die Schichtkonstanten noch auf anderen zum Teil unabhängigen Wegen bestimmen. Erst die Widerspruchsfreiheit dieser Werte untereinander, wie auch mit denen bei senkrechtem Einfall ermittelten (s. Abschn. 6) bildet schließlich das — auch notwendige — Kriterium dafür, daß die zugrunde gelegte Annahme einer Doppelschicht für das zu untersuchende Objekt überhaupt sinnvoll ist.

Zur Bestimmung überzähliger Konstanten:

e) Wie in Abschn. 3 dargelegt ist, erhält man aus den Winkeln φ_{0A} , für die an den „ $\lambda/4$ -Stellen“ $R/R_T = 1$ ist, nach $n_A = \text{tg } \varphi_{0A}$ Brechzahlwerte, die zwischen den Schichtbrechzahlen n_1 , n_2 liegen müssen.

f) Betrachten wir noch etwas genauer die Höhe der Extremwerte an den „ $\lambda/4$ -Stellen“ für Kurven $R_2/R_T = F(\nu)$ mit Winkeln φ_0 in etwas weiterer Entfernung vom Polarisationswinkel φ_{0p} , die im wesentlichen (und zwar für $\varphi_0 > \varphi_{0p}$ sehr empfindlich) von der mittleren Brechzahl der Schicht abhängen. Diese Extremwerte liegen sehr dicht bei $\Phi_1 + \Phi_2 = (2m + 1)\pi$; hier ergibt sich aus (8) [ähnlich wie bei der Ableitung von (15)]

$$R_2/R_T = 1 - (A_3 + A_2) - (A_1 - A_2) \sin^2 \Phi_1/2.$$

Da $0 \leq \sin^2 \Phi_1/2 \leq 1$ ist, liegt $(R_2/R_T - 1)$ zwischen

$$-(A_3 + A_2) = -\frac{4}{r_{0T}^2} r_{2T} \underbrace{(r_{12} + r_{01})}_{r_{02}} \quad \text{und} \quad -(A_3 + A_1) = -\frac{4}{r_{0T}^2} r_{01} \underbrace{(r_{2T} + r_{12})}_{r_{1T}}$$

oder, wenn statt der Fresnel-Koeffizienten r die entsprechenden tg -Werte benutzt werden, zwischen

$$-\frac{4}{r_{0T}^2} \frac{\text{tg}(\varphi_0 - \varphi_2)}{\text{tg}(\varphi_0 + \varphi_2)} \frac{\text{tg}(\varphi_2 - \varphi_T)}{\text{tg}(\varphi_2 + \varphi_T)} \quad \text{und} \quad -\frac{4}{r_{0T}^2} \frac{\text{tg}(\varphi_0 - \varphi_1)}{\text{tg}(\varphi_0 + \varphi_1)} \frac{\text{tg}(\varphi_1 - \varphi_T)}{\text{tg}(\varphi_1 + \varphi_T)}. \quad (20)$$

Mit n_T sind für ein vorgegebenes φ_0 auch φ_T und r_{0T} bekannt, und man erhält, wie man an (20) erkennt, aus

$$\left(\frac{R_2}{R_T} - 1\right) = -\frac{4}{r_{0T}^2} \frac{\operatorname{tg}(\varphi_0 - \bar{\varphi})}{\operatorname{tg}(\varphi_0 + \bar{\varphi})} \frac{\operatorname{tg}(\bar{\varphi} - \varphi_T)}{\operatorname{tg}(\bar{\varphi} + \varphi_T)} \quad (20a)$$

(z. B. durch Iteration) einen Wert von $\bar{\varphi}$, der zwischen φ_1 und φ_2 liegen muß, und damit aus $\bar{n} = \sin \varphi_0 / \sin \bar{\varphi}$ eine Brechzahl \bar{n} zwischen n_1 und n_2 . — Es läßt sich übrigens zeigen, daß sich aus (20a) auf diese Weise im Falle schwach inhomogener Schichten ebenfalls ein sinnvoller Wert \bar{n} ergibt [nämlich $\bar{n} = (n_1' + n_1'')/2$].

g) Die „Knoten“ der Kurvenscharen liegen in der Umgebung der Nullstellen von $\sin^2(\Phi_1 + \Phi_2)/2$. Bezeichnen wir als „Knotenhöhe“ die Höhe der „Polarisationskurve“ R_2/R_T (φ_{0p} ; $r_{01} = 0$) an der Stelle $\Phi_1 + \Phi_2 = 2m\pi$. Dort ist

$$\frac{R_2}{R_T} = 1 - \frac{4r_{12}r_{2T}}{r_{0T}^2} \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}. \quad (21)$$

Ferner ist $r_{2T} = r_{0T} - r_{12} \approx r_{0T}$ (da $r_{01} = 0$; $r_{12} \ll r_{0T}$). Wird weiter r_{12} nach (18) durch Δn ausgedrückt, so folgt

$$\frac{R_2}{R_T} = 1 + \frac{4}{r_{0T}} \frac{\operatorname{tg} \bar{\varphi}_1}{\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}_1} \frac{\Delta n}{\bar{n}_1} \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}. \quad (22)$$

Es läßt sich also aus der Knotenhöhe die Größe $(\Delta n \cdot \sin^2 \Phi_1/2)$ bestimmen; eine Ermittlung von Δn und d_1 getrennt, ist hier allerdings nicht ohne weiteres möglich.

Ein ganz ähnliches Ergebnis wie (22) folgt für die inhomogenen Schichten. Für $\Phi = 2m\pi$ und $r_{01} = 0$ ergibt sich aus (11) und (14)

$$\frac{R_i}{R_T} = \left(1 + \frac{1}{r_{0T}} \frac{\operatorname{tg} \bar{\varphi}_1}{\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}_1} \frac{\Delta n}{\bar{n}_1}\right)^2 \quad (23)$$

und damit die Möglichkeit $\Delta n = n_1' - n_1''$ zu bestimmen.

6. Senkrechter Lichteinfall

Eine Reihe von Aussagen über die zu untersuchenden Schichten lassen sich auch bereits aus den entsprechenden Reflexionsmessungen bei senkrechtem Lichteinfall gewinnen, was experimentell — z. B. wegen des Fortfalls der Polarisationsvorrichtung, sowie der genauen Messung der Einfallswinkel — von Vorteil sein kann. Die für diese Fälle anzuwendenden, zum Teil bereits bekannten Formeln seien hier kurz zusammengestellt.

Für $\varphi_0 = 0$ werden die Fresnel-Koeffizienten (2) gleich*

$$r_{ik} = \frac{n_i - n_k}{n_i + n_k}. \quad (24)$$

Speziell für eine homogene reflexionsvermindernde Einzelschicht ergeben sich nach (1), (24) Kurven mit den Extremwerten bei $\Phi_1 = (2m+1)\pi$ bzw. $\Phi_1 = 2m\pi$ ($\lambda/4$ - bzw. $\lambda/2$ -Stellen“)

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_T}{n_1^2 + n_0 n_T}\right)^2 \quad \text{bzw.} \quad R_{\max} = \left(\frac{n_0 - n_T}{n_0 + n_T}\right)^2. \quad (25)$$

* Da nach (2) nur die $\cos \varphi$ in die Fresnel-Koeffizienten eingehen, gilt (24) in recht guter Näherung auch noch für spitze Einfallswinkel $\varphi_0 \neq 0$ (z. B. bei $\varphi_0 = 15^\circ$ etwa Fehler von 5%).

Verschiebung der Extremwerte ähnlich wie bei Doppelschichten. (Die sehr kleine „Restamplitude“ würde jedoch bei einer Doppelschicht nur auf sehr geringe Störungen $\Delta n \sin^2 \Phi_1/2$ deuten, die sowieso an der Grenze der Meßgenauigkeit lägen.) An den $\lambda/2$ -Stellen dagegen berühren sich die Kurven in Fig. 10 alle bei $R/R_T = 1$; eine Überschneidung und auch Versetzung in der Höhe kann durch die Dispersion nicht hervorgerufen werden.

Die Dispersion wirkt hier im wesentlichen dadurch, daß sich der Polarisationswinkel φ_{0p} mit ν ändert und sich entsprechend an den verschiedenen ν -Stellen für verschiedene Winkel φ_0 die Kurven minimaler „Schwingungsamplitude“ ergeben (für $\varphi_0 = \varphi_{0p}$). Auch die „Amplitude“ der anderen Kurven hängt im wesentlichen von der Größe $(\varphi_0 - \varphi_{0p})$ ab*. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich

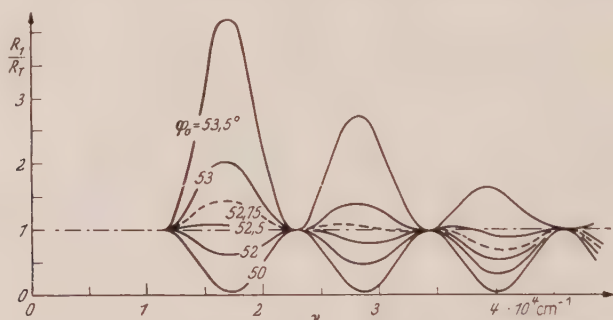


Fig. 10. Reflexionsvermögen einer Einzelschicht unter Berücksichtigung des Dispersionseinflusses $n(\lambda)$. (Für $\nu = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ $n_1 = 1,315$, $n_T = 1,46$, $n_1 d_1 = 0,55\mu$)

in guter Näherung die Kurvenschar Fig. 10 (mit Dispersion) aus der Fig. 2 (ohne Dispersion) durch Interpolation rein anschaulich ableiten, indem die Dispersion von φ_{0p} berücksichtigt wird. (Bei $\nu = 2; 3; 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sei** $n_1 = 1,303; 1,315; 1,332$ also $\varphi_{0p} = \arctan n_1 = 52,50^\circ; 52,75^\circ; 53,10^\circ$, d. h. $\Delta\varphi_{0p} = -0,25^\circ$ bzw. $+0,35^\circ$ gegen den (mittleren) Wert bei $\nu = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Kurve für $\varphi_0 = 52,75^\circ$ läuft daher z. B. in Fig. 10 bei $\nu = 2$ dort, wo in Fig. 2 die Kurve für $\varphi_0 = 53,00^\circ$ liegt, bei $\nu = 3$ dort, wo in Fig. 2 $\varphi_0 = 52,75^\circ$ und bei $\nu = 4$ dort, wo in Fig. 2 $\varphi_0 = 52,40^\circ$ liegt.)

Für Doppelschichten und inhomogene Schichten ergeben sich analoge Verhältnisse und der Dispersionseinfluß ist in ähnlicher Weise wenigstens qualitativ zu übersehen. — Innerhalb eines beschränkten Spektralbereiches, z. B. in Fig. 10 zwischen zwei Knotenpunkten, besitzt die Dispersion keine allzu stark störende Wirkung. Es ist daher möglich, in jedem Teilbereich ohne Berücksichtigung der Dispersion nach den in Abschn. 5 beschriebenen Verfahren die Schichtkonstanten zu bestimmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu besonderem Dank verpflichtet. Auch Zuwendungen aus ERP-Mitteln verdanken wir wesentliche Förderung dieser Arbeit.

* Der Fresnel-Koeffizient r_{01} hängt sehr stark von $\varphi_0 - \varphi_{0p}$ ab. In r_{12} und auch in r_{2T} dagegen wird sich der Dispersionseinfluß im wesentlichen ausgleichen. Die Dispersion des Trägers in r_{0T} ist zwar nicht groß, bei einer genaueren Näherung jedoch zu berücksichtigen.

** Dieses würde etwa dem Dispersionsgang bei Alkali-Fluoriden entsprechen.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Optische Untersuchungen des Aufbaus von Kryolith-Aufdampfschichten

Von

G. KOPPELMANN, K. KREBS und H. LEYENDECKER

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. März 1961)

Non-homogenities in the structure of cryolite films (produced by evaporation in vacuo) are analysed, applying a previously described theory on measurements of spectral reflectivity near the Brewster angle and also with normal incidence. Thus some quantitative information is obtained about the variation of the refractive index within the layers; it seems that the absorption of water molecules plays an important part.

In einer früheren Arbeit¹ wurde das Reflexionsvermögen dünner, dielektrischer reflexionsvermindernder Schichten für in der Einfallsebene polarisiertes Licht in der Nähe des Brewster-Winkels berechnet, und zwar unter der Annahme verschiedenartiger, schwacher Inhomogenitäten der Schichten. Im folgenden werden Messungen beschrieben, mit denen die Ergebnisse jener Theorie bestätigt und einige Aufschlüsse über die Struktur aufgedampfter Kryolithschichten erhalten werden.

1. Experimentelles

a) **Herstellung der Schichten.** Die Messungen wurden an Kryolith-Schichten vorgenommen, die im Vakuum auf planparallele, vorher äußerst sorgfältig (über siedendem Isopropylalkohol²) gereinigte Quarzplättchen aufgedampft wurden.

Das pulverförmige, chemisch reine Kryolith* wurde zu Tabletten gepreßt und von einem direkt geheizten Tiegel aus 30 μ dickem, geeignet gefaltetem Platinblech verdampft. In etwa 30 cm Entfernung vom Tiegel wurde als Schichtträger eine zur Hälfte abgedeckte Glas- oder Quarzglasplatte (25 \times 36 \times 1 mm) aufgehängt. Die Evakuierung der Anlage erfolgte mit einer Hg-Diffusionspumpe, die Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer. Vor der Aufdampfung wurde die Kryolith-Tablette im Vakuum bis fast zur Erreichung der Verdampfungstemperatur ausgeheizt, wobei sowohl der Schichtträger als auch der Tiegel durch zwei verschiebbare Blenden abgedeckt wurden.

* „Kryolith für optische Zwecke“ der Firma Riedel-de Haën.

¹ KOPPELMANN, G., u. K. KREBS: Z. Physik **163**, 539 (1961). Diese Arbeit wird im folgenden mit (I) bezeichnet.

² HOLLAND, L.: Vacuum Deposition of Thin Films. London 1956.

Die Schichtdicke während der Aufdampfung wurde durch Messung des Reflexionsvermögens der Schicht (mit Hilfe einer Photozelle) in annähernd monochromatischem Licht (Glühlampe + Interferenzfilter mit Durchlaßbande bei der Wellenlänge λ_0) in der üblichen Weise kontrolliert. Insbesondere kann die Bedingung $nd = m \cdot \lambda_0/4$, $m = 1, 2, 3, \dots$, für die Extremwerte des Reflexionsvermögens zur Bestimmung der optischen Dicke nd benutzt werden. Außerdem wurde so (qualitativ wenigstens) auch die Aufdampfgeschwindigkeit kontrolliert, die während der Aufdampfung möglichst konstant gehalten wurde.

b) Reflexionsmessung. Die bei den Messungen interessierende und in der Theorie¹ berechnete Größe ist das Verhältnis des Reflexionsvermögens R der auf dem Träger befindlichen Schicht zum Reflexionsvermögen R_T des schichtfreien Trägers. Praktisch ist allerdings auch die Reflexion an der Rückwand des planparallelen Trägers zu beachten. Für das Verhältnis der am beschichteten und unbeschichteten Träger reflektierten Intensitäten im Falle reflexionsvermindernder Schichten ($R \leq R_T$; R_T im Höchstfall $\approx 4\%$) gilt dann in sehr guter Näherung, wie man leicht übersieht

$$\frac{I}{I_0} = \frac{R + R_T}{2R_T} = \frac{1}{2} \frac{R}{R_T} + \frac{1}{2} \quad (1)$$

Die Versuchsanordnung zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses (1) für verschiedene Reflexionswinkel φ_0 in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ zeigt Fig. 1. Um einen möglichst weiten Spektralbereich ($\lambda = 230$ bis $630 \text{ m}\mu$) erfassen zu können, wird eine Spiegel- und eine Quarzglasoptik benutzt: Der Hohlspiegel Sp_1 bildet wahlweise die Lichtquelle Q_1 oder Q_2 auf den Eintrittsspalt S_1 eines Spiegelmonochromators ab

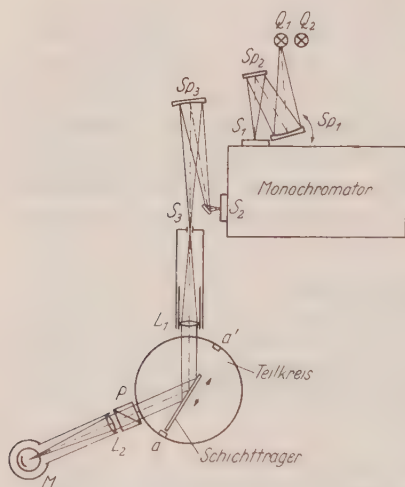


Fig. 1. Versuchsanordnung schematisch

(Q_1 mit stabilisierter Spannung betriebene Glühlampe 6 V, 6 A; Q_2 Deuteriumlampe D 100* für den UV-Spektralbereich). Über einen Hohlspiegel Sp_3 wird der Austrittsspalt des Monochromators auf den Eintrittsspalt S_3 eines zweckentsprechend umgebauten Spektrometers abgebildet. Statt eines Prismas enthält das Gerät eine Vorrichtung, die eine gute und durch zwei Anschläge a, a' genau reproduzier-

* Von der Firma Dr. Kern und Sprenger.

bare Parallelverschiebung des zur Hälfte beschichteten Trägerplättchens ermöglicht, so daß abwechselnd Schicht und freie Trägerfläche in den Strahlengang geschoben werden können. Das reflektierte, parallele Lichtbündel durchsetzt dann ein Glan-Thomson-Polarisationsprisma P (8 mm Kantenlänge) mit einer UV-durchlässigen Kittung (Polarisationsrichtung parallel zur Einfallsebene). Durch die Quarzlinse L_2 wird schließlich das Licht auf die Kathode eines Photomultipliers M (RCA 1P 28) gesammelt. Der Photostrom wird mit einem empfindlichen Multiflex-Galvanometer gemessen.

Da das Reflexionsvermögen in der Nähe des Brewsterschen Winkels sehr empfindlich vom Einfallswinkel abhängt, muß das auf den Träger auffallende Bündel möglichst parallel sein. Die Quarzlinse L_1 wurde deshalb für jede Wellenlänge nachfokussiert. Zur Einstellung eines bestimmten, am Teilkreis des Spektrometers ablesbaren Einfallswinkels wird das Multipliergehäuse durch ein Okular mit Fadenkreuz ersetzt, in dem das Spaltbild visuell beobachtet und durch Drehen des Trägers auf Fadenkreuzmitte gebracht wird.

c) Genauigkeitskontrollen. Aus Intensitätsgründen konnten die Monochromatorspalte S_1 , S_2 nicht zu klein gewählt werden; das benutzte Spektralintervall betrug durchschnittlich 200 cm^{-1} (was bei $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ etwa $5 \text{ m}\mu$ entspricht.) Der Eintrittsspalt S_3 am Spektrometer wurde dagegen wegen der kritischen Abhängigkeit der Messungen vom Einfallswinkel nicht größer als $0,2 \text{ mm}$ gewählt, was einem maximalen Winkelbereich von $\pm 2,5'$ entspricht. Unter Einbeziehung der Ablesegenauigkeit am Teilkreis des Spektrometers läßt sich der gesamte mittlere Winkelfehler in den Messungen zu maximal $\pm 3'$ abschätzen. — Bedingt durch den Aufbau des Spektrometers ist es nicht möglich, bei Einfallswinkeln φ_0 unter 15° zu messen.

Unebenheiten der Trägeroberflächen können, wie festgestellt wurde, zu Fehlern führen, da dann beim Verschieben des Trägers die Spaltbilder auf der Multiplikathode zu Stellen von eventuell anderer Empfindlichkeit wandern*. Es wurden daher nur vorher ausgesuchte, von diesen Fehlern freie Trägerplättchen verwendet.

Eine weitere Voraussetzung für die Messungen ist, daß die Schichten innerhalb der ausgeleuchteten Fläche von gleichmäßiger Dicke sind. Nach dem von KOPPELMANN angegebenen Verfahren³, das gerade die Konstanz des Reflexionsvermögens als Kriterium für konstante Dicken benutzt, wurden die interessierenden Schichten auf Dickenschwankungen untersucht. Sie ergaben sich kleiner als $1,5\%$ des Dickenmittelwertes, so daß keine merkliche Verfälschung der Messungen zu befürchten war.

Man könnte vielleicht vermuten, daß die experimentell gefundenen Störungen in den Meßkurven (s. unten) zum Teil durch eine nicht vollständige Polarisation des Lichtes bedingt sind. Wie sich aus den Formeln für dielektrische Einfeldschichten an numerischen Beispielen zeigen läßt, ist gerade in der Umgebung des Polarisationswinkels φ_{0p} das zu messende Intensitätsverhältnis I/I_0 sehr empfindlich gegen eine unvollkommene Polarisation (s. Tabelle 1; Polarisationsgrad $\Gamma = T^{\parallel}/(T^{\parallel} + T^{\perp})$, T^{\parallel} und T^{\perp} Durchlässigkeit des Polarisationsfilters für die parallele und

* Aus dem gleichen Grund muß übrigens auch die Parallelführung aa' sehr genau sein.

³ KOPPELMANN, G.: Ann. Phys., Lpz. (7) 5, 397 (1960).

senkrechte Komponente; I/I_0 für eine Schicht mit $n_1 = 1,315$ am Polarisationswinkel, Schichtdicke $n_1 d_1 \cos \varphi_1 = \lambda/4$, d.h. maximale Störung)*.

Die Messung des Polarisationsgrades des verwendeten Glan-Thomson-Prismas ergab $I' > 0,9995$, so daß also hier keine wesentlichen Störungen zu erwarten sind.

Tabelle 1

Polarisationsgrad I'	0,990	0,995	0,9975	0,999	0,9995	1
Für den Polarisationswinkel berechnetes Verhältnis I/I_0	0,79	0,85	0,91	0,95	0,975	1

2. Meßergebnisse an Kryolith-Schichten und ihre Deutung

Für eine ganze Reihe von Kryolithschichten, die zum Teil unter verschiedenen, zum Teil aber auch unter weitgehend gleichen Bedingungen aufgedampft worden waren (Schichtdicke $d = 300$ bis $500 \text{ m}\mu$

Aufdampfgeschwindigkeit 60 bis $200 \text{ m}\mu/\text{min}$, Restgasdruck $2 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Torr), wurde das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Einfallswinkel φ_0 in der Umgebung des Polarisationswinkels gemessen, sowie für einen möglichst spitzen Einfallswinkel ($\varphi_0 \approx 15^\circ$), bei dem — wie man zeigen kann — noch in sehr guter Näherung die Formeln für den senkrechten Lichteinfall gelten. In den Fig. 2 bis 8 sind einige Beispiele für die Meßergebnisse dargestellt.

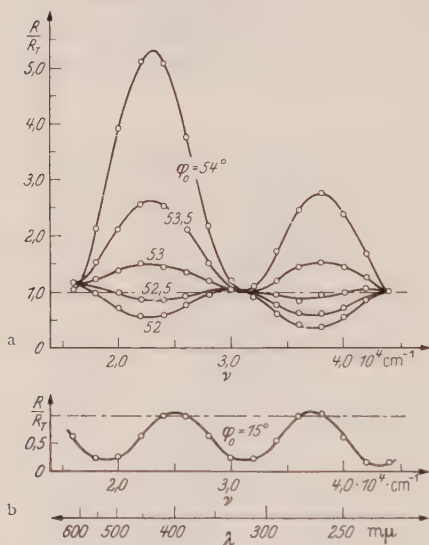


Fig. 2a u. b. An einer Kryolith-Aufdampfschicht für verschiedene Einfallswinkel φ_0 gemessenes Reflexionsvermögen R , bezogen auf das Reflexionsvermögen R_T der unbeschichteten Quarzglasfläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($\nu = 1/\lambda$). a Kurven für die Umgebung des Polarisationswinkels. b Kurve für $\varphi_0 = 15^\circ$ (d.h. annähernd senkrechten Lichteinfall)

obwohl bei der Aufdampfung der zu untersuchenden Schichten so weit wie möglich alle Vorkehrungen getroffen wurden, um einfache, homogene und störungsfreie Schichten zu erhalten. Es wurde nun versucht, die

Ein Beispiel für eine fast störungsfreie Schicht ist Fig. 2. In den meisten Fällen zeigen jedoch die gemessenen Kurvenscharen kein Verhalten von Einfachschichten (oder nur in allererster Näherung), sondern erheblich kompliziertere Kurvenbilder,

* Auch die nach dem Verfahren von ABÈLES bestimmten Brechzahlen (siehe z.B. I, Abschn. 4) werden durch einen unvollkommenen Polarisationsgrad stark verfälscht; z.B. $I' = 0,990$ $n_A \approx 1,37$ statt $n_1 = 1,315$.

Meßergebnisse nach dem in (I) beschriebenen Verfahren als Folge kleiner Brechzahlstörungen zu deuten.

Schon eine erste Betrachtung der gemessenen Kurven für verschiedene Einfallswinkel in der Umgebung des Polarisationswinkels zeigt meistens das Auftreten von gewissen „Knotenbereichen“; es handelt sich also hier um mehr oder weniger stark gestörte Schichten, in denen die Brechzahldifferenzen aber nur klein sind. Aus der Tatsache, daß beim Durchgang durch den Polarisationswinkel die Maxima in die Minima durch kontinuierliche seitliche Verschiebung übergehen und in den meisten Fällen sich keine Kurve mit der „Schwingungsamplitude“ Null ergibt, folgt (nach I, Abschn. 2), daß es sich nicht allein um eine schwache Inhomogenität der Schichten mit langsamer, kontinuierlicher Brechzahländerung, sondern im wesentlichen um einen ausgeprägten Doppelschicht-Charakter handelt. Das Vorzeichen der Brechzahldifferenz $\Delta n = n_1 - n_2$ ist bei einer Gruppe von Schichten negativ (Fig. 3; 4; 5) bei einer anderen Gruppe positiv (Fig. 6; 7; 8), wie man einerseits aus den Überschneidungen bzw. dem Auseinanderrücken der Kurven in den Knotenbereichen und andererseits aus der entsprechenden Abweichung der Lage der Knoten $R/R_T < 1$ bzw. > 1 entnehmen kann. Schließlich besitzen die gemessenen Kurven im äußeren Erscheinungsbild eine große Ähnlichkeit mit den für Doppelschichten berechneten Kurven (I; Fig. 3; 6; 7), wenn man den Dispersionseinfluß nach I, Abschn. 8 beachtet. — Auch die bei senkrechtem Lichteinfall gemessenen Reflexionskurven (z B. Fig. 2b bis 8b) lassen beim Vergleich mit den theoretischen Kurven (I; Fig. 8) meistens ebenfalls auf einen gewissen Doppelschicht-Charakter schließen, wobei sich aus den Abweichungen der Maxima an den $\lambda/2$ -Stellen $(R/R_T)_{\max} - 1$ für Δn das gleiche Vorzeichen ergibt, wie aus den Kurven bei schiefem Lichteinfall.

Die quantitative Auswertung der Meßkurven nach den in I; Abschnitt 5; 6 beschriebenen Verfahren liefert die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Die mittleren Brechzahlen der untersuchten Kryolithschichten liegen bei $n = 1,32$ und weichen im allgemeinen — auch nach den verschiedenen Methoden bestimmt — um nicht viel mehr als $\pm 0,01$ von diesem Wert ab. Recht genau läßt sich auch die Gesamtdicke bestimmen. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Konstanten der Störschicht ($\Delta n; d_1$) ist dagegen beträchtlich; das ist an sich auch zu erwarten, zumal die Doppelschicht nur ein mehr oder weniger gut angenähertes Modell sein dürfte. Die Brechzahldifferenz Δn der Oberschicht gegen die Unterschicht kann sowohl positiv als auch negativ sein und liegt im allgemeinen zwischen $\Delta n = -0,03$ und $+0,05$. Die Dicke der Oberschicht ist in der Regel wesentlich kleiner als die der Unterschicht ($n_1 d_1 = \lambda/8$ bis $\lambda/4$ für sichtbares Licht).

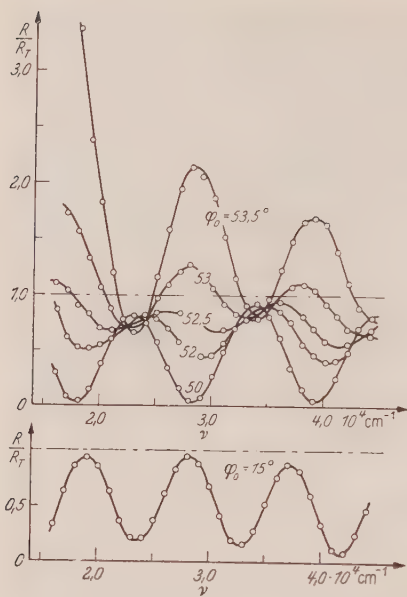


Fig. 3

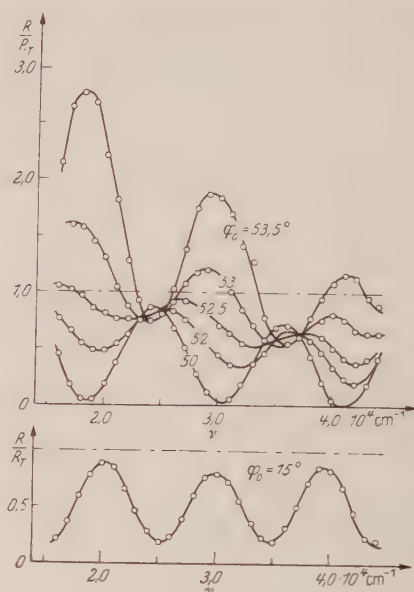


Fig. 4

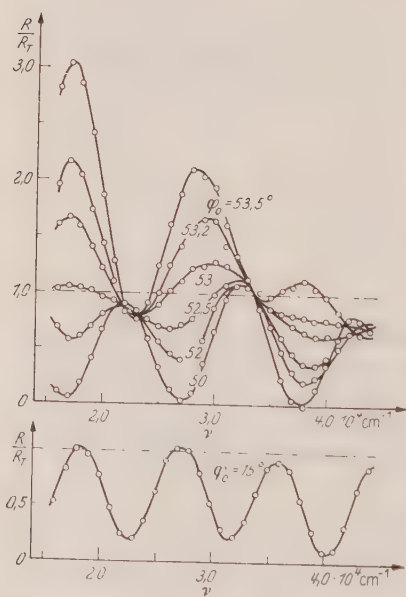


Fig. 5

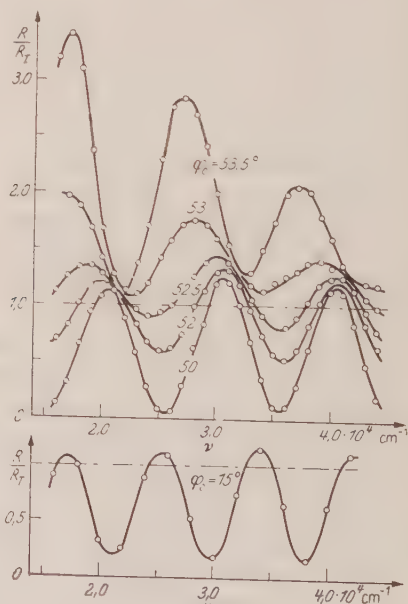


Fig. 6

Fig. 3—6. Die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens für eine Reihe weiterer Kryolith-Aufdampfschichten

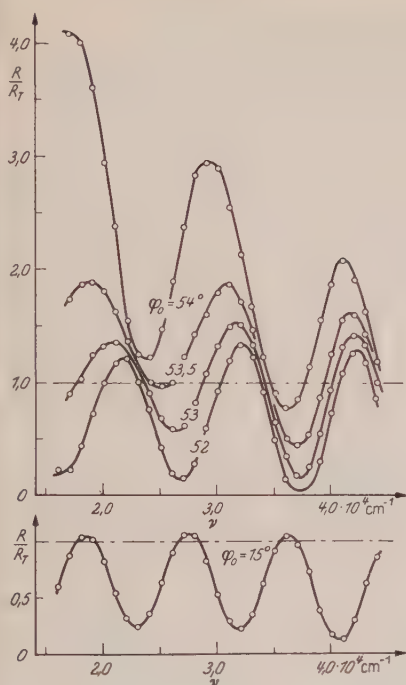


Fig. 7

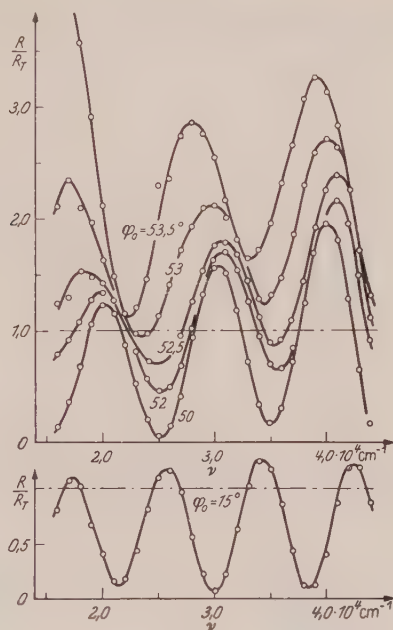


Fig. 8

Fig. 7 u. 8. Das Reflexionsvermögen für zwei weitere Kryolithschichten

Die ganz gute Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen bestimmten Konstanten liefert im wesentlichen eine Bestätigung für die Annahme des Doppelschicht-Charakters der untersuchten Schichten. — Übrigens ist nur aus den Messungen an den fast störungsfreien Schichten, wie Fig. 2, eine Angabe über die Dispersion des Kryolithes möglich (z. B. $\bar{n} = 1,310$ bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$; $\bar{n} = 1,329$ bei $\lambda = 260 \text{ m}\mu$); in den meisten anderen Fällen wird der Dispersionseinfluß durch den Einfluß der Brechzahlstörungen verdeckt.

Während sich also der überwiegende Teil der untersuchten Kryolithschichten als Doppelschichten mit nur kleinen Brechzahlstörungen $\Delta n < \pm 0,04$ in ganz guter Näherung deuten ließ, ergaben sich für eine Reihe von Schichten Kurven, die auf größere Störungen (bis $\Delta n \approx \pm 0,1$) hinwiesen. Die Ähnlichkeit mit den für Zweifachschichten berechneten Kurvenscharen wird dabei geringer (z. B. verliert sich auch der Knotencharakter) und die quantitative Auswertung wird schwieriger. In einigen Fällen ergaben sich auch ganz klar Kurvenformen, die nur durch Annahme einer Dreifachschicht oder noch komplizierterer Schichtstrukturen gedeutet werden können; [z. B. Kurven für $\varphi_0 \approx 0$, die gleichzeitig Maxima $(R/R_T)_{\max} > 1$ und < 1 besitzen]. Die einzelnen Teilschichten besitzen dabei häufig etwa vergleichbare Dicken; es handelt sich also nicht nur um dünne Übergangsschichten.

Tabelle 2. Die aus den Fig. 2–8 ermittelten Schichtdaten
(Oberschicht mit 1 indiziert)

1	Messungen beim Polarisationswinkel $\varphi_0 \approx \varphi_{0p}$								bei senkrechtem Einfall $\varphi_0 \approx 0$		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fig.	$d_1 + d_2$	n_1	d_2	d_1	Δn	n_A	\bar{n}	$\Delta n \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}$	$d_1 + d_2$	\bar{n}	$\Delta n \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}$
	m μ		m μ	m μ					m μ		
2	310	1,325	—	—	—	1,318	1,32	—	315	1,325	—
3	410	1,315	370	40	− 0,010	1,316	1,32	− 0,010	415	1,32	− 0,010
4	390	1,31	340	50	− 0,015	1,319	1,325	− 0,012	395	1,325	− 0,025
5	425	1,305	330	100	− 0,015	1,322	1,325	− 0,005	435	1,325	− 0,005
6	460	1,32	400	60	+ 0,025	1,308	1,315	+ 0,009	465	1,315	+ 0,015
7	430	1,35	380	50	+ 0,040	1,336	1,32	+ 0,012	425	1,33	+ 0,008
8	460	1,33	410	50	+ 0,050	1,311	1,31	+ 0,016	460	1,30	+ 0,025
Fehler	$\pm 5 \pm 0,01$		—	$\pm 50\%$		$\pm 30\%$		$\pm 0,005$	$\pm 0,01$	$\pm 30\%$	

Zur Gewinnung der Größen: Spalte 2) $d_1 + d_2$ aus der Lage der tiefsten gemessenen Minima (für $\varphi_0 = 50^\circ$ oder 52°) mit der Bedingung $(\Phi_1 + \Phi_2) = 4\pi n_1 d_1 \cos \varphi_1 + n_2 d_2 \cos \varphi_2 = m 2\pi$ und den (aus der weiteren Auswertung folgenden, hier hinreichend genauen) Mittelwerten $\bar{n}_1, \bar{\varphi}_1$ [s. (I), Abschn. 5 b]. 3) n_1 aus dem Winkel φ_{0p} der (die Gerade $R/R_T = 1$ berührenden) Polarisationskurve [I, 5 c]. 4) d_2 aus der Periode der Polarisationskurve [I, 5 c]. 5) d_1 aus $(d_1 + d_2) - d_2$. 6) Δn aus der Amplitude A_2 der Polarisationskurve [I, 5 c]. 7) n_A nach [I, 5 e] aus dem ABELÈS-Winkel an $\lambda/4$ -Stellen (d.h. für Abszissenwerte etwa in der Mitte zwischen den Knotenstellen, also am Ort der höchsten Maxima bzw. tiefsten Minima). 8) \bar{n} aus der Amplitude A_3 für möglichst großes φ_0 ($\varphi_0 = 53,5^\circ$) [I, 5 f]. 9) $\Delta n \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}$ aus der Abweichung der „Knotenhöhe“ von 1 [I, 5 g]. 10) $d_1 + d_2$ nach [I, 6] aus der Lage der Extremwerte der Reflexionskurven für annähernd senkrechte Inzidenz (gemessen bei $\varphi_0 = 15^\circ$), sowie dem Mittelwert \bar{n} . 11) \bar{n} aus der Höhe der Minima für $\varphi_0 \approx 0$ [I, 6, Gl. (26)]. 12) $\Delta n \sin^2 \frac{\Phi_1}{2}$ aus der Abweichung der Maxima von 1 bei den Kurven für $\varphi_0 \approx 0$ [I, 6, Gl. (29)].

Alle Werte beziehen sich auf $\nu = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 333 \text{ m}\mu$) und wurden, soweit notwendig, darauf interpoliert. Die Fehler in der letzten Zeile sind Schätzungen.

Bei unseren Versuchen erhielten wir also sehr verschiedenartige Störungen der Kryolithschichten. Ein Zusammenhang der Art der Störung (z.B. Vorzeichen von Δn) mit den kontrollierbaren Aufdampfbedingungen (Restgasdruck, Aufdampfgeschwindigkeit) konnte bisher noch nicht aufgefunden werden (bis auf die Tatsache, daß bei sehr schlechtem Vakuum $p > 5 \cdot 10^{-4}$ Torr sich kleinere Brechzahlen \bar{n} ergeben). — Eine Alterung, d.h. eine Veränderung der Reflexionskurven im Laufe der Zeit wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt (die Messungen erfolgten einen Tag, einige Wochen und zwei Monate nach der Aufdampfung).

So verschiedenartig übrigens auch die Störungen sind, so zeigten doch gleichzeitig auf verschiedene Träger aufgedampfte Schichten fast genau gleichartige Störungen. Sehr wahrscheinlich entstehen also die Störungen bereits während des Aufdampf-Prozesses.

3. Messungen an weiteren Kryolithschichten

Praktisch werden meistens Kryolithschichten mit geringerer Dicke $d \approx 100 \text{ m}\mu$ benutzt ($nd = \lambda/4$ für sichtbares Licht, z. B. in reflexionserhöhenden Schichtensystemen), während die bisher untersuchten 300 bis 500 $\text{m}\mu$ dick waren. Um zu prüfen, ob diese dünneren Schichten ähnliche Eigenschaften besitzen und ferner auch, um nach einem Zusammenhang mit den Aufdampfbedingungen zu suchen, wurden 15 weitere Kryolithschichten mit annähernd gleicher Dicke ($d = 120 \pm 10 \text{ m}\mu$) unter so weit wie möglich reproduzierbaren Aufdampfbedingungen hergestellt und die spektrale Verteilung des Reflexionsvermögens (im Bereich $\lambda = 330$ bis $700 \text{ m}\mu$) bei annähernd senkrechtem Lichteinfall gemessen.

Als Schichtträger dienten Glasplatten aus schwarzem Glas ($n_T = 1,52$), um die Rückseitenreflexion zu unterdrücken. Es wurde versucht, die Aufdampfzeit t und damit die Aufdampfgeschwindigkeit konstant zu halten (etwa $40 \text{ m}\mu/\text{min}$), was infolge ungleichmäßigen Schmelzens der Substanz im Tiegel jedoch häufig nur angenähert möglich war. Die Kryolith-Tablette im Tiegel wurde nicht vor jeder Aufdampfung erneuert, sondern zum Teil nacheinander für mehrere Schichten verwendet. In einer Reihe von Fällen wurde absichtlich bei höheren Gasdrücken p gedampft.

Aus den Werten R_{\min}/R_T und R_{\max}/R_T , die aus der Reflexionskurve im $\lambda/4$ -Minimum bzw. im $\lambda/2$ -Maximum abgelesen werden, ergab sich nach I; Abschn. 6 für die mittleren Brechzahlen der bei gutem bis mittlerem Vakuum aufgedampften Schichten ($p < 10^{-4}$ Torr) $\bar{n} = 1,34$ bis $1,36$ und für die Brechzahlstörungen etwa die Größenordnung $\Delta n \lesssim \pm 0,03$ (s. Tabelle 3)*. Die bei ausgesprochen hohem Gasdruck $p = 50$ bis $300 \cdot 10^{-5}$ Torr hergestellten Schichten besitzen dagegen meistens eine niedrigere Brechzahl (bis $\bar{n} = 1,24$) und eine größere Brechzahlstörung (bis $\Delta n = \pm 0,12$). Bei den Aufdampfungen aus der gleichen Tablette läßt sich kein systematischer Gang der Schichteigenschaften erkennen.

Bei der Aufdampfung der bisher betrachteten Schichten fielen die Dampfstrahlen immer annähernd senkrecht auf die Trägeroberfläche. Gleichzeitig mit diesen Schichten wurden nun auch Glasträger bedampft, die so aufgehängt waren, daß die Dampfstrahlen unter einem spitzen Winkel (25 bis 40°) einfielen. Die entsprechenden Reflexionskurven ergaben hier immer sehr viel niedrigere Brechzahlen ($\bar{n} = 1,23 \pm 0,04$). Die schräge Aufdampfung scheint also zu besonders lockeren Schichten zu führen. (Daneben zeigten sich zum Teil auch sehr große Inhomogenitäten $\Delta n \approx \pm 0,1$, übrigens meistens mit dem gleichen Vorzeichen wie bei den gleichzeitig senkrecht aufgedampften Schichten.)

* Ob es sich hier um inhomogene oder um Doppelschichten handelt, läßt sich bei den vorliegenden, relativ dünnen Schichten nicht ohne weiteres entscheiden (da nur eine $\lambda/2$ -Stelle im Meßbereich $\lambda = 330$ bis $700 \text{ m}\mu$ liegt). Der Einfachheit halber wurde in Tabelle 3 der Wert Δn unter Annahme einer inhomogenen Schicht angegeben.

Tabelle 3. *Daten für dünnere Kryolithschichten $d = 120 \pm 10 \text{ m}\mu$, hergestellt unter verschiedenen Aufdampfbedingungen*

Schicht Nr.	\bar{n}	Δn	p $\cdot 10^{-3} \text{ Torr}$	t min	Kryolith Tablette
S 1	1,24	-0,12	80	5	neu
2	—	—	8	4	neu
3	1,341	≈ 0	6	3,5	von 2
4	1,300	-0,055	150	3	von 2
5	1,341	+0,02	15	3	von 2
6	1,348	+0,008	3	3	von 2
7	1,337	-0,03	2	4	von 2
8	1,327	+0,07	100	2	neu
9	1,298	-0,04	300	3	neu
10	1,348	≈ 0	3	3,5	von 9
11	1,353	≈ 0	4	3,5	von 9
12	1,358	-0,03	80	30	neu
13	1,355	-0,01	2	3	neu
14	1,345	+0,015	50	2	von 13
15	1,345	+0,01	4	0,8	von 13

Die Alterung der Schichten führte nur zu unwesentlichen Veränderungen, die klein sind gegenüber den Störungen und Schwankungen, die während der verschiedenen Aufdampfungen entstanden. — Die Stabilität der Inhomogenität der Schichten zeigte sich auch bei Temperungsversuchen. Verschiedene Schichten wurden an Luft für 30 bis 40 min auf 160°C erhitzt und das Reflexionsvermögen nach dem Abkühlen wieder gemessen. Die Änderungen sind unwesentlich (z.B. in den Extremwerten $\Delta R/R_T = 0,01$; Verschiebung der Minima um 3%). Etwa das gleiche Ergebnis folgte nach einer Temperung bei 300°C . Erst nach einer dritten Temperung bei 390°C zeigten sich ganz wesentliche Veränderungen, vor allem in den Maxima bei $\lambda/2$, also in den Brechzahl-differenzen (z.B. $\Delta n/n = -0,01$ auf $+0,04$). — Auch diese Tatsachen deuten darauf hin, daß die Inhomogenitäten der Kryolithschichten schon während der Aufdampfung entstehen und später sehr stabil bleiben.

4. Ein direkter Nachweis der Porosität der Schichten

Die Brechzahl für massives Kryolith ist $n_{\text{kry}} = 1,338^*$. Die zum Teil in den Schichten auftretenden niedrigeren Brechzahlen lassen sich als Folge der Ausbildung einer gewissen Lockerschicht oder Porosität deuten, die auch direkt nachgewiesen werden konnte: Die Dichte des Kryolithes wurde an dem für die Aufdampfung benutzten Pulver mit Hilfe eines Pyknometers zu $\rho = 2,88 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Andererseits wurde für auf Mikroskop-Deckgläser aufgedampfte Kryolithschichten aus dem Reflexionsvermögen als Funktion der Wellenlänge (nach I; Abschn. 6)

* Nach neueren Angaben (siehe z. B. GMELIN⁵); von der sehr schwachen Doppelbrechung $\Delta n \approx 0,001$ sei hier abgesehen.

die optische Dicke nd sowie die Brechzahl n und damit d gewonnen. Die Dichte ρ_s der Schicht erhielt man sodann einfach durch Auswägen mit Hilfe einer Mikrowaage (Genauigkeit $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ g). Das Verhältnis $p = \rho_s/\rho$ stellt dann den sog. Füllfaktor dar, der ein Maß für die Porosität der Schicht ist. Für zwei im gleichen Vakuum aufgedampfte Schichten ergab sich $p = 0,89$ und $0,92$. (Der Fehler dieser Bestimmung liegt etwa bei 3 bis 4% und ist vor allem durch den Wägefehler sowie durch eine gewisse Ungleichmäßigkeit der Schichtdicke bedingt*). Der Locker-schicht-Charakter ist damit direkt nachgewiesen.

Die häufig auftretenden höheren Schichtbrechzahlen $n > n_{\text{kry}}$ lassen sich jedoch nicht so einfach deuten. Man muß dazu vielmehr annehmen, daß tatsächlich in der Schicht Substanzen mit höherer Brechzahl vorhanden sind.

5. Brechzahländerung der Schichten durch Feuchtigkeitsaufnahme

Verfolgt man das Reflexionsvermögen einer Kryolithschicht, während man nach der Bedampfung in die Vakuumanlage langsam die Zimmerluft einströmen läßt, so beobachtet man im allgemeinen eine deutliche Erhöhung von R/R_T bis zu 20%. Durch ein nachfolgendes Evakuieren wird ein großer Teil dieser Änderung wieder rückgängig gemacht. Trocknet man die Luft vor dem Einströmen in das Vakuum z. B. mit Silika-Gel, so ist der Effekt um eine Zehnerpotenz geringer; sättigt man dagegen die Luft mit Wasserdampf vor dem Einströmen, so ist der Effekt etwa doppelt so hoch wie bei Zimmerluft. Die Messung der spektralen Verteilung des Reflexionsvermögens (mit Hilfe von Glühlampenlicht + Interferenzfilter) kurz nach der Bedampfung (z. B. Fig. 9 Kurve A), nach der Belüftung mit Zimmerluft (Kurve B) und nach dem

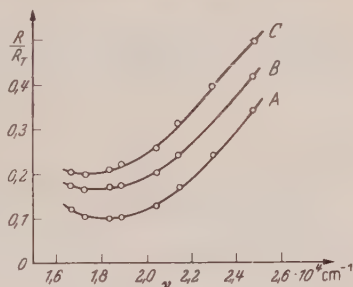


Fig. 9. Die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens bei annähernd senkrechtem Lichteinfall für eine Kryolithschicht; Kurve A im Vakuum sofort nach der Aufdampfung, B nach Belüftung der Anlage mit Zimmerluft, C nach erneutem Evakuieren und Belüften mit wasserdampfgesättigter Luft

Auspumpen und Wiederbelüften mit Luft, die mit Wasserdampf gesättigt ist (Kurve C) zeigt, daß im wesentlichen nur die Höhe des Minimums (also R_{min}/R_T) sich geändert und nur eine ganz geringe Verschiebung der Kurven in Richtung längerer Wellenlängen stattgefunden hat. Daraus ist zu schließen, daß sich nur die Brechzahl \bar{n} der Schicht um einen gewissen Betrag ($\Delta \bar{n} = 0,03$ bzw. $0,04$), nicht aber die Dicke d sich wesentlich geändert hat. (Die Änderung von $\bar{n}d$, geschlossen aus der

* Die Ungleichmäßigkeit der Schichtdicke wurde nach ³ gemessen und wenigstens teilweise berücksichtigt.

Verschiebung des Minimums, entspricht etwa der Änderung von \bar{n}). Verfolgt man daher die Änderung des Reflexionsvermögens für eine Wellenlänge etwa im Minimum, so erhält man nach I; Formel (26) direkt die entsprechenden Brechzahländerungen. Als Beispiel sind die so gemessenen Brechzahländerungen für eine Kryolithschicht in Fig. 10 aufgezeichnet. Nach jedem Belüften wurde etwa 15 bis 20 min gewartet, wobei jedoch kaum eine Veränderung eintrat. Dann wurde die Vorpumpe eingeschaltet (bei VP), nach 2 bis 3 min bei etwa 1 Torr das Ventil zur Diffusionspumpe geöffnet (bei DP) und nochmals etwa 15 min gewartet. Ungefähr die Hälfte der reversiblen Brechzahländerung wird

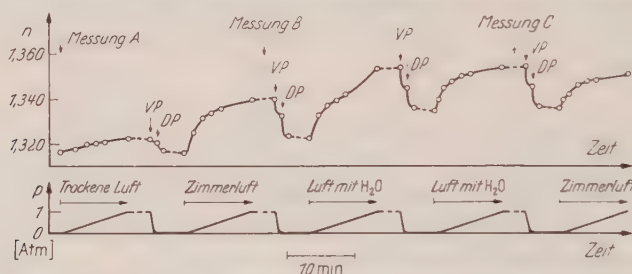


Fig. 10. Die Brechzahländerung einer Kryolithschicht bei wiederholtem Belüften und Evakuieren der Aufdampfanlage (p Luftdruck). Die Zeitpunkte, an denen die Vorpumpe (VP) oder die Diffusionspumpe (DP) eingeschaltet wurden, sind durch Pfeile gekennzeichnet; desgleichen die Stellen, an denen die Kurven A, B, C Fig. 9 gemessen wurden

durch das Vorrakuum, die andere Hälfte durch das Auspumpen auf Hochvakuum bewirkt. Nachdem etwa 10^{-3} Torr erreicht ist, tritt kaum noch eine Änderung ein. Bemerkenswert ist, daß sich die Brechzahländerungen beim schnellen Auspumpen oder Belüften sehr schnell einstellen (Einstellzeit kleiner als 10 sec, d.h. kleiner als die Einschwingzeit unseres Galvanometers).

Eine rein oberflächliche Übersichtung der Kryolithschicht mit einer Wasserhaut würde im wesentlichen die optische Gesamtdicke und nur wenig die mittlere Brechzahl ändern. Die beobachteten Brechzahländerungen würden sich jedoch grundsätzlich durch eine relativ geringe Wasseraufnahme in Lockerschichten bei Anwendung der Lorentz-Lorenz-Formel deuten lassen, wenn als Brechzahl des massiven Kryolithes $n_k \approx 1,36$ angesetzt werden könnte.

Für eine Lockerschicht s , die sich aus zwei Komponenten k und w zusammensetzt, gilt⁴

$$\frac{m_s}{\rho_s} \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = \frac{m_k}{\rho_k} \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} + \frac{m_w}{\rho_w} \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} \quad (2)$$

n_k, n_w, n_s bzw. ρ_k, ρ_w, ρ_s sind dabei die Brechzahlen bzw. die Dichten der massiven Substanzen k und w und der Schicht s und m_k, m_w die Masse pro Flächeneinheit

⁴ Siehe z. B. A. EUCKEN: Grundriß der Physikalischen Chemie, 9. Aufl., S. 521. Leipzig 1958.

auf der Schicht ($m_s = m_k + m_w$). Sind $\bar{\rho}_k, \bar{\rho}_w$ die Dichten der Substanzen innerhalb der Schichten, so gilt (d = Schichtdicke) $m_k = d \bar{\rho}_k$; $m_w = d \bar{\rho}_w$ und $m_s = d \rho_s$, also

$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = \frac{\bar{\rho}_k}{\rho_k} \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} + \frac{\bar{\rho}_w}{\rho_w} \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2}; \quad p_k \equiv \frac{\bar{\rho}_k}{\rho_k}, \quad p_w \equiv \frac{\bar{\rho}_w}{\rho_w}. \quad (3)$$

p_k und p_w sind die Füllfaktoren innerhalb der Schicht für die Substanzen k und w ; sie stellen den Anteil des Schichtvolumens dar, der von der Substanz k bzw. w bei dichter Packung ausgefüllt würde. (Es muß also gelten $p_k + p_w \leq 1$.)

Angenommen es sei $n_k = 1,360$; dann ergäbe sich bei der niedrigsten in Fig. 10 gemessenen Brechzahl $n_s = 1,316$ der Schicht ohne Wassergehalt ($\bar{\rho}_w = 0$) nach (3) ein Füllfaktor $p_k = 0,89$. Aus der höchsten Brechzahl $n_s = 1,354$ der Schicht mit eingelagertem Wasser ($n_w = 1,333$) folgt dann nach (3) ein zusätzlicher Füllfaktor für Wasser $p_w = 0,10$, (was an sich grundsätzlich möglich ist: $p_k + p_w < 1$).

Diese Deutung stößt jedoch auf zwei Schwierigkeiten. Es ist zunächst nicht einzusehen, warum eine Schicht aus dem an sich nur schwer löslichen Kryolith so stark hygroskopisch sein sollte. Ferner muß, um die Meßergebnisse Fig. 10 zu deuten, die Brechzahl $n_k \geq 1,36$ angenommen werden, während die Brechzahl des Minerals Kryolith mit $n_{\text{kry}} = 1,338$ wesentlich kleiner ist.

6. Zur Deutung der Meßergebnisse

Weitere Hinweise über die Ursache des ungewöhnlichen Verhaltens der Kryolith-Schichten (relativ hohe Brechzahl, Hygroskopie, Neigung zur Bildung von inhomogenen und Doppel-Schichten) erhalten wir durch Betrachtung einiger chemisch-physikalischer Eigenschaften von Kryolith und verwandten Substanzen⁵:

Nach C. DOELTER⁶ schmilzt das Kryolith ($\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{ NaF}$, $n = 1,338$, Dichte $D = 2,9 - 3,0$) bei etwa 1000°C anscheinend inkongruent unter Abgabe von AlF_3 . — Auch die auf 1000°C extrapolierten Dampfdruckkurven von NaF und AlF_3 liefern für AlF_3 einen etwa fünfmal so hohen Dampfdruck wie für NaF . Sehr wahrscheinlich findet also beim Aufdampfen eine Änderung der Zusammensetzung $\text{NaF}:\text{AlF}_3$ statt, die von den Verdampfungsbedingungen abhängt.

Außer Kryolith gibt es noch eine andere stabile Natrium-Aluminium-Fluorid-Verbindung, das Chiolith $3 \text{ AlF}_3 \cdot 5 \text{ NaF}$, deren NaF -Gehalt kleiner, deren Brechzahl aber auch nicht wesentlich größer ist ($n = 1,345$, Dichte $D = 2,9 - 3,0$). — Vom reinen, kristallwasserfreien AlF_3 ($D = 2,9 - 3,1$) ist die Brechzahl leider nicht bekannt, dürfte aber etwa in der gleichen Größe zu erwarten sein. Dagegen ist im Mineral Fluellit $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 1,49$, $D \approx 2,15$) die Dichte wesentlich kleiner und die Brechzahl ganz erheblich höher. Nach einer Angabe von A. SCHOLZ und H. STRUNZ⁷ ergeben sich bei verschiedenen Proben von $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewisse Unterschiede in den Brechzahlen und Dichten durch das Eintreten von OH für F. Tatsächlich zeigt auch eine Betrachtung der bekannten Alkali- und Erdalkali-Fluoride, daß die wasserfreien Verbindungen Brechzahlen um $n = 1,35$ diejenigen mit Kristallwasser oder eingebauten OH-Gruppen um $n = 1,45$ (hier allerdings stärker schwankend) besitzen.

⁵ GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Aluminium, Teil A, S. 28/29, Teil B, S. 374 (8. Aufl. 1934); Bd. Fluor u. Erg.-Bd. S. 62 (8. Aufl. 1959).

⁶ Zit. nach GMELIN⁵.

⁷ SCHOLZ, A., u. H. STRUNZ: C. Min. A 1940, S. 133, zit. nach GMELIN⁵.

Auf Grund der hier zusammengestellten chemisch-physikalischen Eigenschaften möchten wir die an Kryolith-Aufdampfschichten gefundenen Meßergebnisse qualitativ folgendermaßen deuten: Unsere Schichten bestehen gar nicht aus reinem Kryolith, sondern wenigstens zum Teil aus Substanzen mit anderer NaF: AlF_3 Zusammensetzung. Es erscheint dabei durchaus möglich, daß die Zusammensetzung auch innerhalb der Schicht, entsprechend kleinen, unkontrollierbaren Änderungen der Verdampfungsbedingungen, variiert. Es ist ferner denkbar, daß bei der Kondensation in der Schicht zunächst auch solche Zusammensetzungen entstehen, die als massive Verbindungen gar nicht stabil sind und daher eventuell eine besondere Neigung besitzen, unter Einlagerung von Kristallwasser sich in ein stabiles Hydrat umzuwandeln. (Es ist ja bekannt, daß eine ganze Reihe von Hydraten existieren, die sich normalerweise beim Ausfällen aus wäßrigen Lösungen bilden, z. B. $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF} \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ u. a.; ihre Brechzahlen sind zwar nicht bekannt, dürften aber vermutlich durch den Einbau des Wassers auch erheblich erhöht sein.)

Da die Brechzahlen der verschiedenen kristallwasserfreien Na-Al-Fluoridverbindungen ($n \approx 1,33$ bis $1,35$) sich nur wenig unterscheiden, wird die Schicht sich kurz nach der Aufdampfung noch optisch etwa wie eine homogene Schicht verhalten (die allerdings wohl meistens eine gewisse Porosität besitzt). Kommt jetzt jedoch beim Belüften der Aufdampfanlage die Schicht mit Wasserdampf in Berührung, so wird möglicherweise ein Teil der erwähnten instabilen Verbindungen Kristallwasser anlagern und dadurch die Brechzahl in den entsprechenden Schichtbereichen sich ganz wesentlich erhöhen. Dabei können eventuell auch optisch inhomogene, Doppel- oder Mehrfachschichten entstehen. Beim Evakuieren (Fig. 10) wird wahrscheinlich ein Teil des nur locker gebundenen Kristallwassers wieder entfernt und die Brechzahl entsprechend verringert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu besonderem Dank verpflichtet. Auch Zuwendungen aus ERP-Mitteln verdanken wir wesentliche Förderung dieser Arbeit.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.

Coriolis-Kräfte im Einstein-Kosmos und das Machsche Prinzip

Von

H. HÖNL und CH. SOERGEL-FABRICIUS

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Das von rotierenden Kugelschalen im Einstein-Kosmos erzeugte Coriolis-Feld wird in erster Näherung berechnet und im Hinblick auf das Machsche Prinzip diskutiert.

Problemstellung

ERNST MACH hat in seiner „Mechanik“¹ (im Zusammenhang mit dem Newtonschen Eimer-Versuch) die Frage aufgeworfen, ob die Trägheitswirkungen der Materie nicht in „fernen Massen“ — Fixsterne, galaktische Systeme — ihren Ursprung haben könnten. Eine solche Auffassung wird durch die auffallende Tatsache nahegelegt, daß der Trägheitskompaß der Materie (Inertialsystem) mit dem Fixsternsystem praktisch vollkommen zusammenfällt, obwohl andererseits die Newtonsche Mechanik keine tiefere Rechtfertigung für diese Übereinstimmung geben kann. Mit dem Aufkommen der allgemeinen Relativitätstheorie hat jedoch der Machsche Gedanke — von A. EINSTEIN zum „Machschen Prinzip“ erhoben — erneuten Impuls erhalten, und er hat insbesondere EINSTEIN selbst bei der Grundlegung seiner Theorie der Gravitation als heuristisches Prinzip gedient². Infolge der Wesensgleichheit von Gravitation und Führungsfeld, welches die Trägheitsbewegung der Materie bestimmt, gewinnt hier auch die Machsche Idee konkretere Gestalt. In der Tat folgt aus dieser Theorie eine Anzahl von Effekten, welche eine Deutung im Sinne von MACH nahelegen³, die allerdings viel zu klein sind, um durch Laboratoriumsversuche unmittelbar bestätigt werden zu können. Unter diesen Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie soll hier der „Thirring-Effekt“ hervorgehoben werden, wonach eine rotierende Hohlkugel in ihrem Innern ein „Coriolis-Feld“ erzeugt, welches bewegte Körper im Sinne der Rotation ablenkt, und ebenso ein im wesentlichen radial gerichtetes „Zentrifugalfeld“⁴. Dennoch können

¹ MACH, E.: Die Mechanik in ihrer Entwicklung, S. 221ff. Leipzig 1897.

² EINSTEIN, A.: Ann. d. Phys. **49**, 769 (1916).

³ EINSTEIN, A.: The Meaning of Relativity, 4. Aufl., S. 64. Siehe auch H. HÖNL, Ein Brief A. EINSTEINS an E. MACH, Phys. Bl., H. 11, 571 (1960).

⁴ THIRRING, H.: Phys. Z. **19**, 33 (1918); **22**, 29 (1921).

die Rechnungen von H. THIRRING noch nicht als befriedigend im Sinne des Machschen Prinzips angesehen werden, da die Thirringsche Hohlkugel relativ zum „absoluten Raum“ rotiert, der als pseudoeuklidische Grund- und Grenzmetrik in die Rechnungen eingeht, und somit „ferne Massen“ gerade ausgeschlossen werden.

Man darf jedoch hoffen, die Beweiskraft der Thirringschen Überlegungen zugunsten MACHs dadurch zu erhöhen, daß man das Gravitationsfeld der rotierenden Hohlkugel nicht für einen ursprünglich leeren euklidischen Raum, sondern für ein mit konstanter Materiedichte erfülltes, räumlich geschlossenes Weltmodell untersucht. Das einfachste Universum dieser Art ist der „Einstein-Kosmos“⁵ (ohne Expansion). Für ein solches Weltmodell *entfallen* einerseits die Grenzbedingungen des metrischen Feldes im räumlich-Unendlichen, andererseits wird das Verhältnis von Masse der Hohlkugel zur Gesamtmasse des Universums *endlich*.

Die Thirringschen Rechnungen enthalten bereits einen deutlichen Hinweis auf eine strengere Erfüllung der Forderungen des Machschen Prinzips bei diesem modifizierten Modell. Gemäß der Thirringschen Theorie wird nämlich die induzierte Coriolis-Beschleunigung (wobei wir vom Zahlenfaktor absehen):

$$\frac{dv}{dt} \simeq - \frac{\kappa M}{R} [v, w] + \dots,$$

wobei κ die allgemein-relativistische Gravitationskonstante, M , R und w Masse, Radius und Winkelgeschwindigkeit der Hohlkugel und v die Geschwindigkeit der Probemasse bedeuten. Übernimmt man dieses Resultat größenordnungsmäßig auch für die Hohlkugel im Einstein-Kosmos und nimmt man ferner an, daß Masse und Radius der Hohlkugel kosmische Dimensionen annehmen⁶, M und R also von der Größenordnung von Weltmasse und „Weltradius“ (mittlerer Krümmungsradius des Einstein-Universums) werden, so gilt nach der Einsteinschen Theorie größenordnungsmäßig $\kappa M \simeq R$ und somit wird $m_0 dv/dt$ von der Größenordnung der Coriolis-Kraft $2m_0[v, w']$ der gewöhnlichen Mechanik, worin $w' = w$ die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Koordinatensystems und m_0 die Probemasse bedeuten. Man gelangt so zu der Vorstellung, daß die im rotierenden Laboratorium gemessene Coriolis-Kraft als induktive Wirkung der im entgegengesetzten Sinne umlaufenden Weltmaterie aufgefaßt werden könnte. Natürlich kommt einer solchen Betrachtung nur heuristisch-qualitative Bedeutung zu. Man kann jedoch dem Problem leicht eine solche Wendung geben, daß es einer exakten

⁵ EINSTEIN, A.: Berl. Sitzungsber. 1917, S. 142.

⁶ Ganz im Sinne der Machschen Überlegungen zum Newtonschen Eimer-Versuch, a. a. O., S. 226.

Analyse zugänglich wird. Ein Problem dieser Art stellt die hier zu behandelnde rotierende Hohlkugel im Einstein-Kosmos dar, wobei man sich, da die Masse der rotierenden Materie als klein gegen die Masse der ruhenden Materie angenommen werden soll, auf die *lineare Näherung* zur Grundmetrik beschränken darf. Die Mitverfasserin dieser Arbeit hat kürzlich in entsprechender Weise das Gravitationsfeld einer im Einstein-Kosmos starr rotierenden, den ganzen Kosmos mit konstanter geringer Dichte erfüllenden Materieverteilung untersucht⁷. Es ergab sich hierbei, daß die Bewegungsgleichungen eines Probekörpers in diesem Felde die Erwartungen auf Grund des Machschen Prinzips auch in *quantitativer* Hinsicht vollkommen bestätigen: Die Mitführung des Trägheitskompasses durch die rotierenden Massen erfolgt dabei genau in dem erwarteten Maße $\delta q/q$ bzw. $\delta M/M$, wenn δq und δM Dichte und Gesamtmasse der starr rotierenden Massenverteilung, q und M Dichte und Gesamtmasse des Kosmos sind (der Druck p sei $= 0$ gesetzt); oder anders gesagt: Das Coriolis-Feld verschwindet *nur* und gerade in demjenigen rotierenden Koordinatensystem, in dem auch das Impulsmoment der gesamten (bewegten) Materie verschwindet*.

Im Gegensatz zu diesen Rechnungen soll in der vorliegenden Arbeit, wie schon angedeutet, das *Coriolis-Feld einer rotierenden, infinitesimal dünnwandigen Hohlkugel im Einstein-Kosmos* behandelt werden. Diese Problemstellung bietet gegenüber dem bisher untersuchten Problem den Vorteil, daß sich (bei Variation des Radius der Hohlkugel) der Einfluß *entfernter Massen* auf die Trägheitserscheinungen *quantitativ* ermitteln läßt. Die Rechnung enthält zwei Grenzfälle: einerseits für kosmisch „kleine“ Radien den gewöhnlichen Thirring-Effekt; andererseits bei Integration über *alle* Kugelschalen das schon bekannte, eben erwähnte Ergebnis. Auf das kompliziertere Problem der Zentrifugalkräfte soll in dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen werden.

Im ganzen bestätigen diese (wie auch die früheren) Überlegungen die Brauchbarkeit der Machschen Idee in ihrer Anwendung auf Rotationsbewegungen in geschlossenen Räumen. Es ist bemerkenswert, daß das Machsche Prinzip — im Gegensatz zu öfters ausgesprochenen Behauptungen — zu konkreten Fragestellungen (z.B. den quantitativen Einfluß entfernter Massen auf Trägheitsbahnen betreffend) Anlaß gibt, welche exakt beantwortet werden können. Andererseits wird durch unsere Überlegungen deutlich gemacht, daß das Machsche Prinzip (in seiner ursprünglichen, von MACH geprägten Fassung)⁸ wohl nur bei einem räumlich geschlossenen *endlichen* Weltmodell Bestätigung finden

* Siehe Fußnote 9 auf S. 574.

⁷ SOERGEL-FABRICIUS, CH.: Z. Physik **159**, 541 (1960).

⁸ Siehe hierzu H. DEHNEN, H. HÖNL u. K. WESTPFAHL, Ann. d. Phys., VII. F. **6**, 370 (1960); insbes. §6, S. 397.

kann. Es ist daher zu vermuten, daß die Forderung des Machschen Prinzips und die topologische Forderung der räumlichen Geschlossenheit und Endlichkeit der Welt überhaupt identisch sind.

1. Definition des Coriolis-Feldes und Feldgleichungen

Bei der Aufstellung der Bewegungsgleichung einer Probemasse und der Feldgleichungen des Coriolis-Feldes können wir uns auf eine vorangehende Arbeit stützen⁹. In „stationären Räumen“ der allgemeinen Relativitätstheorie:

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu, \quad \mu, \nu = 0, 1, 2, 3, \quad g_{00} > 0, \quad \partial_0 g_{\mu\nu} = 0^*$$

läßt sich die Bewegungsgleichung für einen Probekörper in der Form schreiben:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 \vec{\beta}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \left\{ \xi [\vec{\beta}, \vec{h}] + \frac{\text{grad } \xi}{\xi} \right\}. \quad (1)$$

Hierin ist t die von einem im Sinne der Stationarität ruhenden Beobachter gemessene Zeit, $\vec{\beta}$ die (im selben Sinn gemessene) Geschwindigkeit des Probekörpers ($c = 1$) und m_0 dessen Ruhmasse; ξ und \vec{h} sind zwei aus den $g_{\mu\nu}$ abgeleitete Feldgrößen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= |g_{00}|, \\ h^i &= \frac{1}{2\sqrt{|g|}} \epsilon^{ijk} H_{jk}, \quad H_{jk} = \partial_j \left(\frac{g_{0k}}{g_{00}} \right) - \partial_k \left(\frac{g_{0j}}{g_{00}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(ϵ^{ijk} ist der total schiefesymmetrische Tensor mit den Komponenten ± 1 und 0; lateinische Indizes laufen nur von 1 bis 3).

In der hier angestrebten linearen Näherung zur statischen Metrik des Einstein-Kosmos sind die H_{jk} als kleine Größen erster Ordnung zu betrachten; ferner ist dann auch $1 - \xi \ll 1$. Dadurch vereinfacht sich die Bewegungsgleichung (1) zu:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 \vec{\beta}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \left\{ [\vec{\beta}, \vec{h}] + \text{grad } \xi \right\}. \quad (1')$$

Sie ist ersichtlich analog der Bewegungsgleichung einer Probebelastung in einem elektromagnetischen Feld gebaut. Das erste Glied auf der rechten Seite (welches der Lorentz-Kraft entspricht) hat den Charakter einer Coriolis-Kraft. Demgemäß soll das durch den Vektor \vec{h} bzw. durch den schiefesymmetrischen Tensor H_{jk} beschriebene Feld ein „Coriolis-Feld“ genannt werden. Das zweite Glied (welches der elektrischen Kraft

* ∂_μ steht als Abkürzung für $\partial/\partial x^\mu$.

⁹ SOERGEL-FABRICIUS, CH.: Z. Physik **161**, 392 (1961).

entspricht) enthält unter anderem das Zentrifugalfeld. Auf seine Diskussion soll hier nicht eingegangen werden.

Die Feldgleichungen für das H -Feld haben nun in der hier betrachteten Näherung die Gestalt⁹:

$$\overset{\circ}{V}_j H^{kj} = 2\kappa T_0^k, \quad (3)$$

wobei $\overset{\circ}{V}_j$ die kovariante Ableitung bezüglich der Metrik des ungestörten Einstein-Kosmos bedeuten soll und T_0^k die raum-zeitlichen Komponenten des Energie-Impulstensors sind.

Das Linienelement des Einstein-Kosmos sei in den Koordinaten

$$x^1 = \chi, \quad x^2 = \vartheta, \quad x^3 = \varphi$$

durch

$$ds^2 = dt^2 - R^2(d\chi^2 + \sin^2\chi(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2)) \quad (4)$$

gegeben. Dann lauten die Feldgleichungen (3) ausgeschrieben:

$$\left. \begin{aligned} \partial_2 H^{12} - \partial_3 H^{31} + \operatorname{tg} \vartheta \cdot H^{12} &= 2\kappa T_0^1 \\ -\partial_1 H^{12} + \partial_3 H^{23} - 2 \operatorname{ctg} \chi \cdot H^{12} &= 2\kappa T_0^2 \\ \partial_1 H^{31} - \partial_2 H^{23} + 2 \operatorname{ctg} \chi \cdot H^{31} - \operatorname{ctg} \vartheta \cdot H^{23} &= 2\kappa T_0^3 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Störung werde durch eine um die Achse $\vartheta = 0$ rotierende Hohlkugel hervorgerufen. Dann ist

$$\begin{aligned} T_0^1 &= T_0^2 = 0 \\ T_0^3 &= \begin{cases} \omega \delta \varrho & \text{für } \chi_0 < \chi < \chi_0 + \delta \chi_0 \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \end{aligned}$$

wobei ω und $\delta \varrho$ Winkelgeschwindigkeit und (gegenüber der Massendichte ϱ des Einstein-Kosmos zusätzliche) Massendichte der Hohlkugel bedeuten. Die Ableitungen nach dem Drehwinkel φ verschwinden in diesem Fall: $\partial_3 = 0$. In Analogie zum Thirring-Effekt in schon bekannten Fällen^{4, 10, 7} kann ferner angenommen werden, daß auch g_{01} und g_{02} verschwinden. Indem wir $g_{03} = \gamma$ (klein von erster Ordnung) setzen, ergibt sich aus (2) mit $g_{00} = 1$:

$$H_{12} = 0, \quad H_{23} = \partial_2 \gamma, \quad H_{31} = -\partial_1 \gamma. \quad (6)$$

Damit werden die beiden ersten Gleichungen von (5) identisch erfüllt; die dritte liefert für γ die Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \chi^2} + \frac{1}{\sin^2 \chi} \left(-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} \right) = 2\kappa R^4 \sin^2 \chi \sin^2 \vartheta T_0^3. \quad (7)$$

¹⁰ BASS, L., u. F.A.E. PIRANI: Phil. Mag. **46**, 850 (1955).— HÖNL, H., u. A.W. MAUE: Z. Physik **114**, 152 (1956).

Mit der Lösung dieser Gleichung unter den zu fordernden Bedingungen ist nach (6) und (2) das Coriolis-Feld in den benutzten Polarkoordinaten ermittelt.

Es ist übrigens bemerkenswert, daß die Feldgleichungen für den Einstein-Kosmos, welche das Linienelement (4) der Grundmetrik bestimmen, zur Berechnung des Coriolis-Feldes nicht mehr explizite benötigt werden. Maßgebend für das Coriolis-Feld ist vielmehr nur die geometrische Beschaffenheit des Kosmos. Daher läßt sich der Übergang zum Thirring-Effekt mit pseudo-euklidischer Grundmetrik an den Endformeln ohne weiteres ausführen (s. Abschn. 3 b). Lediglich für eine spätere Umformung sei hier noch angemerkt, daß der Krümmungsradius R des Einstein-Kosmos mit der kosmologischen Konstanten Λ , der (konstanten) Massendichte ϱ und dem (konstanten) Druck p in dem Zusammenhang steht:

$$\frac{1}{R^2} = \Lambda = \frac{\kappa}{2} (\varrho + p). \quad (8)$$

2. Lösung der Differentialgleichung für γ

Innerhalb und außerhalb der rotierenden Kugelschale verschwindet T_0^3 , so daß γ dort Lösung der homogenen Gleichung

$$-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \chi^2} + \frac{1}{\sin^2 \chi} \left(-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} \right) = 0 \quad (9)$$

sein muß. Die „innere“ Lösung $\gamma^{(i)}$ (für $\chi < \chi_0$) und die „äußere“ Lösung $\gamma^{(a)}$ (für $\chi > \chi_0$) müssen außerdem auf der Kugelschale ($\chi = \chi_0$) sich derart aneinanderfügen, daß die Tangentialkomponenten ihrer Gradienten stetig ineinander übergehen, während die Normalkomponenten einen dem Impulsmoment der Hohlkugel entsprechenden Sprung erleiden:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma^{(a)}}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \gamma^{(i)}}{\partial \vartheta} \right)_{\chi=\chi_0} &= 0 \\ \left(\frac{\partial \gamma^{(a)}}{\partial \chi} - \frac{\partial \gamma^{(i)}}{\partial \chi} \right)_{\chi=\chi_0} &= 2\kappa R^4 \sin^2 \chi_0 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \omega \delta \varrho \delta \chi_0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Macht man nun für γ den Separationsansatz

$$\gamma = f(\chi) \cdot g(\vartheta), \quad (11)$$

so zerfällt die Differentialgleichung (9) in die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen mit $l(l+1)$ als Separationskonstanten:

$$\left. \begin{aligned} \sin^2 \chi \cdot f'' - l(l+1)f &= 0 \\ g'' - \operatorname{ctg} \vartheta \cdot g' + l(l+1)g &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Die Separationskonstante ist – ähnlich wie in der gewöhnlichen Potentialtheorie – durch den Multipolcharakter der Singularität, d. h. durch die

zweite der Bedingungen (10) festgelegt. Setzt man nämlich (11) in (10) ein, so ergibt sich, daß $g(\vartheta)$ proportional zu $\sin^2 \vartheta$ sein muß, und damit folgt für l aus (12) der Wert 1. Die Funktion $f(\chi)$ läßt sich nun, da die Lösungen in ihrem Geltungsbereich regulär sein müssen, aus (12) (bis auf konstante Faktoren) eindeutig bestimmen:

$$\begin{aligned} f^{(i)}(\chi) &= 1 - \chi \operatorname{ctg} \chi \quad \text{für } \chi < \chi_0, \\ f^{(a)}(\chi) &= 1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg} (\pi - \chi) \quad \text{für } \chi > \chi_0. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für γ :

$$\left. \begin{aligned} \text{innen } (\chi < \chi_0): \gamma^{(i)} &= a(1 - \chi \operatorname{ctg} \chi) \cdot \sin^2 \vartheta, \\ \text{außen } (\chi > \chi_0): \gamma^{(a)} &= b(1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg} (\pi - \chi)) \sin^2 \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit den Konstanten a und b , die sich aus (10) wie folgt ergeben:

$$\left. \begin{aligned} a &= 2\kappa R^4 \sin^2 \chi_0 \cdot \omega \delta_Q \delta \chi_0 \cdot \frac{1 - (\pi - \chi_0) \operatorname{ctg} (\pi - \chi_0)}{\pi} \\ b &= 2\kappa R^4 \sin^2 \chi_0 \cdot \omega \delta_Q \delta \chi_0 \cdot \frac{1 - \chi_0 \operatorname{ctg} \chi_0}{\pi} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Das Coriolis-Feld selbst bekommt man nach (6) durch einfache Differentiation von γ :

$$\left. \begin{aligned} \text{innen} \\ (\chi < \chi_0): \quad \left\{ \begin{aligned} h^{(i)1} &= \frac{1}{V|g|} H_{23}^{(i)} = \frac{2a \cos \vartheta}{R^3 \sin^2 \chi} \cdot (1 - \chi \operatorname{ctg} \chi) \\ h^{(i)2} &= \frac{1}{V|g|} H_{31}^{(i)} = \frac{-a \sin \vartheta}{R^3 \sin^2 \chi} \left(-\operatorname{ctg} \chi + \frac{\chi}{\sin^2 \chi} \right) \\ h^{(i)3} &= 0; \end{aligned} \right. \\ \text{außen} \\ (\chi > \chi_0): \quad \left\{ \begin{aligned} h^{(a)1} &= \frac{1}{V|g|} H_{23}^{(a)} = \frac{2b \cos \vartheta}{R^3 \sin^2 \chi} (1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg} (\pi - \chi)) \\ h^{(a)2} &= \frac{1}{V|g|} H_{31}^{(a)} = \frac{+b \sin \vartheta}{R^3 \sin^2 \chi} \left(-\operatorname{ctg} (\pi - \chi) + \frac{\pi - \chi}{\sin^2 \chi} \right) \\ h^{(a)3} &= 0. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die äußeren Lösungen gehen bis auf das Vorzeichen von H_{31} aus den inneren hervor, indem man χ durch $\pi - \chi$ und χ_0 durch $\pi - \chi_0$ ersetzt. Das entspricht der Symmetrie des Problems im sphärischen Einstein-Kosmos.

3. Diskussion des Coriolis-Feldes

a) Einfluß ferner Massen. Die Lösung (14), (15) für das Coriolis-Feld erlaubt es, den Einfluß „ferner Massen“ im Sinne MACHs auf die Trägheitsbewegung von Probemassen *quantitativ* zu beurteilen. Es genügt hierbei, sich auf das Innere der Hohlkugel zu beschränken (Thirring-Effekt). Als

ein Maß des Einflusses ferner Massen kann der Faktor $a(\chi_0)$ angesehen werden, sofern wir einen festen Beobachtungsort $(\chi, \vartheta, \varphi)$ wählen und $\delta \varrho$ und $\delta \chi_0$ (Massendichte und Dicke der Kugelschale) sowie die Winkelgeschwindigkeit ω der Rotation *konstant* halten. Der Faktor a hängt in folgender Weise von χ_0 ab:

$$a(\chi_0) \sim \{1 - (\pi - \chi_0) \operatorname{ctg}(\pi - \chi_0)\} \sin^2 \chi_0. \quad (16)$$

Der Verlauf der Funktion $a(\chi_0)$ —s. Fig. 1— läßt sich qualitativ folgendermaßen verständlich machen: Bei „kleinem“ Kugelradius $r_0 = R \chi_0$ ($r_0 \ll R$) wächst die Masse der Schale wie r_0^2 an, der Gravitations-

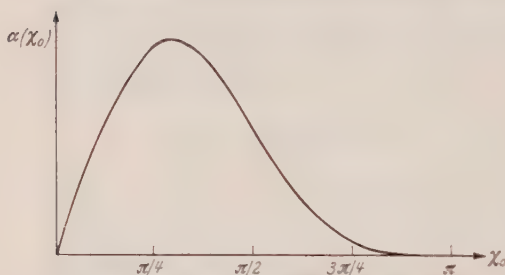


Fig. 1. Abhängigkeit der Intensität des Coriolis-Feldes vom Radius $r_0 = R \chi_0$ der rotierenden Hohlkugel

einfluß nimmt andererseits wie $1/r_0$ ab; das ergibt für kleine r_0 zunächst einen linearen Anstieg von $a(\chi_0)$. Mit wachsendem r_0 macht sich die von der euklidischen Geometrie abweichende Raumstruktur des Einstein-Kosmos bemerkbar. Das Maximum von $a(\chi_0)$ liegt etwa bei $\chi_0 = 51^\circ$, also schon vor $\chi_0 = \pi/2$, wo

die Masse der Kugelschale am größten ist. Gegen $\chi_0 = \pi$ nimmt die Masse der Schale wieder quadratisch ab und $a(\chi_0)$ verhält sich bei Annäherung an π wie $(\pi - \chi_0)^4$.

b) Grenzfall kleiner Kugelradien. Im Grenzfall „kleiner“ Kugelradien ($r_0 \ll R$) kann im Inneren der Kugel die Raumkrümmung keine Rolle mehr spielen; daher müssen die Rechnungen auf den Thirring-Effekt im euklidischen Raum (verschwindende mittlere Materiedichte) zurückführen.

Dies bestätigen unsere Formeln. Für $\chi \rightarrow 0$ wird

$$1 - \chi \operatorname{ctg} \chi = \frac{1}{3} \chi^2 + \dots, \quad 1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg}(\pi - \chi) = \frac{\pi}{\chi} + \dots$$

und damit, vgl. (13) und (14), mit $r = R \chi$:

$$\gamma^{(i)} = \frac{2}{3} \omega \delta r_0 \delta \varrho \cdot r_0 r^2 \sin^2 \vartheta + \dots$$

$$\gamma^{(a)} = \frac{2}{3} \omega \delta r_0 \delta \varrho \cdot r_0^4 \frac{1}{r} \sin^2 \vartheta + \dots$$

Indem wir auf kartesische Koordinaten transformieren (verschwindende Raumkrümmung in der Grenze für kleine χ), wird daraus für das Kugel-

innere:

$$\begin{aligned}\gamma_{0x}^{(i)} &= \frac{\partial \varphi}{\partial x} \gamma^{(i)} = -\frac{2}{3} \kappa \omega \delta \varrho \delta r_0 \cdot r_0 y + \dots \\ \gamma_{0y}^{(i)} &= \frac{\partial \varphi}{\partial y} \gamma^{(i)} = +\frac{2}{3} \kappa \omega \delta \varrho \delta r_0 \cdot r_0 x + \dots \\ \gamma_{0z}^{(i)} &= 0.\end{aligned}$$

Das Coriolis-Feld läßt sich entweder unmittelbar hieraus oder durch (dreidimensionale) Tensortransformation aus (15) bei entsprechender Approximation berechnen und führt auf:

$$h_x = 0, \quad h_y = 0, \quad h_z = \frac{4}{3} \kappa \omega r_0 \delta \varrho \delta r_0 \quad (17)$$

in genauer Übereinstimmung mit dem schon früher gefundenen Ergebnis¹⁰. Natürlich wird das Coriolis-Feld nur in dem Grenzfall $r_0 \ll R$ homogen; für größere Kugelradien lassen sich die Abweichungen von der Homogenität leicht aus den allgemeineren Formeln (15) entwickeln.

c) **Rotierende Vollkugel.** Durch Integration über den Kugelschalradius χ_0 läßt sich auch sofort das Coriolis-Feld für eine Vollkugel im Innern und Äußern berechnen. Bezeichnen wir den Kugelradius durch $\bar{r}_0 = R \bar{\chi}_0$, so haben wir für das Potential des Coriolis-Feldes:

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}^{(i)}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) &= \int_0^{\chi} \gamma^{(a)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 + \int_{\chi}^{\bar{\chi}_0} \gamma^{(i)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 \\ \bar{\gamma}^{(a)}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) &= \int_0^{\bar{\chi}_0} \gamma^{(a)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0.\end{aligned}$$

Das Ergebnis der Integration ist:

$$\left. \begin{aligned}\bar{\gamma}^{(i)}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) &= \kappa R^4 \omega \delta \varrho \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \left[\frac{1}{2} \sin^2 \chi - \alpha(\bar{\chi}_0) (1 - \chi \operatorname{ctg} \chi) \right] \\ \bar{\gamma}^{(a)}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) &= \kappa R^4 \omega \delta \varrho \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \beta(\bar{\chi}_0) [1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg}(\pi - \chi)]\end{aligned} \right\} \quad (18)$$

mit

$$\left. \begin{aligned}\alpha(\bar{\chi}_0) &= \frac{1}{\pi} \left[(\pi - \bar{\chi}_0) \left(\frac{3}{2} - \sin^2 \bar{\chi}_0 \right) + \frac{3}{2} \sin \bar{\chi}_0 \cos \bar{\chi}_0 \right] \\ \beta(\bar{\chi}_0) &= \frac{1}{\pi} \left[\bar{\chi}_0 \left(\frac{3}{2} - \sin^2 \bar{\chi}_0 \right) - \frac{3}{2} \sin \bar{\chi}_0 \cos \bar{\chi}_0 \right].\end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Daraus ergibt sich nach (6) und (2):

innen:

$$\left. \begin{aligned}\bar{h}^{(i)1} &= \bar{H}_{23}^{(i)} \cdot \frac{1}{|g|} = \kappa \omega \delta \varrho R \cdot 2 \cos \vartheta \cdot \left[\frac{1}{2} - \alpha(\bar{\chi}_0) \frac{1 - \chi \operatorname{ctg} \chi}{\sin^2 \chi} \right] \\ \bar{h}^{(i)2} &= \frac{1}{|g|} \bar{H}_{31}^{(i)} = -\kappa \omega \delta \varrho R \cdot \sin \vartheta \cdot \left[\frac{\cos \chi}{\sin \chi} - \frac{\alpha(\bar{\chi}_0)}{\sin^2 \chi} \left(-\operatorname{ctg} \chi + \frac{\chi}{\sin^2 \chi} \right) \right] \\ \bar{h}^{(i)3} &= \frac{1}{|g|} \bar{H}_{12}^{(i)} = 0;\end{aligned} \right\} \quad (20i)$$

außen:

$$\left. \begin{aligned} \bar{h}^{(a)1} &= \frac{1}{\sqrt{|g|}} \bar{H}_{23}^{(a)} = \kappa R \omega \delta \varrho \cdot 2 \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \chi} \beta(\chi_0) [1 - (\pi - \chi) \operatorname{ctg}(\pi - \chi)] \\ \bar{h}^{(a)2} &= \frac{1}{\sqrt{|g|}} \bar{H}_{23}^{(a)} + \kappa R \omega \delta \varrho \cdot \frac{\sin \vartheta}{\sin^2 \chi} \cdot \beta(\bar{\chi}_0) \left[-\operatorname{ctg}(\pi - \chi) - \frac{\pi - \chi}{\sin^2 \chi} \right] \\ \bar{h}^{(a)3} &= \frac{1}{\sqrt{|g|}} \bar{H}_{12}^{(a)} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (20a)$$

Besonderes Interesse bietet der Grenzfall $\bar{\chi}_0 = \pi$, da er auf ein schon bekanntes Ergebnis zurückführt⁷. Der Fall entspricht der starren Rotation einer Massenverteilung konstanter geringer Dichte im Einstein-Kosmos. Es wird dann, vgl. (18), (19):

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_{03} = \frac{1}{2} \kappa R^4 \omega \delta \varrho \sin^2 \chi \sin^2 \vartheta \quad (21)$$

und gemäß (19), (20):

$$\left. \begin{aligned} \bar{h}^{(i)1} &= \kappa \omega \delta \varrho \cdot R \cos \vartheta \\ \bar{h}^{(i)2} &= \kappa \omega \delta \varrho \cdot R \sin \vartheta \operatorname{ctg} \chi \\ \bar{h}^{(i)3} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Gl. (21) läßt sich mit Rücksicht auf (8) sowie $\dot{g}_{33} = -R^2 \cdot \sin^2 \chi \cdot \sin^2 \vartheta$ umformen in:

$$\bar{\gamma}_{03} = -\frac{\delta \varrho}{\varrho + \gamma} \omega \dot{g}_{33},$$

in genauer Übereinstimmung mit der Formel a. a. O., S. 550.

Schließlich läßt sich in entsprechender Weise auch das Coriolis-Feld zweier koaxial rotierender Vollkugeln berechnen, deren Mittelpunkte sich in den Gegenpolen $\chi = 0$ und $\chi = \pi$ befinden. Wir beschränken die Diskussion auf die Punkte der Fläche $\chi \in \pi/2$ und nehmen zwei Kugeln von gleichem Radius, gleicher Masse und gleicher absoluter Winkelgeschwindigkeit an.

Für *gleichsinnige* Rotation hat man das äußere Feld einer Kugel vom Radius $\bar{\chi}_0$ und das innere Feld einer „Kugelschale“ mit dem inneren Radius $\pi - \bar{\chi}_0$ und dem äußeren Radius π zu addieren:

$$\left. \begin{aligned} \bar{H}_{23} &= \int_0^{\bar{\chi}_0} H_{23}^{(a)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 + \int_{\pi - \bar{\chi}_0}^{\pi} H_{23}^{(i)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 \\ \bar{H}_{31} &= \int_0^{\bar{\chi}_0} H_{31}^{(a)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 + \int_{\pi - \bar{\chi}_0}^{\pi} H_{31}^{(i)}(\chi, \vartheta; \chi_0) d\chi_0 \\ \bar{H}_{12} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Mit Rücksicht auf die Symmetrie der Formeln (15) ergibt das:

$$\begin{aligned}\bar{h}^{(1)} &= \bar{h}^{(a)1}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) + \bar{h}^{(a)1}(\pi - \chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) \\ \bar{h}^{(2)} &= \bar{h}^{(a)2}(\chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) - \bar{h}^{(a)2}(\pi - \chi, \vartheta; \bar{\chi}_0) \\ \bar{h}^{(3)} &= 0.\end{aligned}$$

In der Fläche $\chi = \pi/2$ hat das Coriolis-Feld somit die Komponenten:

$$\left. \begin{aligned}\bar{h}^{(1)} &= 4\kappa\omega \delta\varrho R\beta(\bar{\chi}_0) \cos\vartheta \\ \bar{h}^{(2)} &= 0 \\ \bar{h}^{(3)} &= 0.\end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Für *gegensinnige* Rotation hat man die beiden Integrale in (23) zu subtrahieren und erhält dementsprechend das Coriolis-Feld:

$$\left. \begin{aligned}\bar{h}^{(1)} &= 0 \\ \bar{h}^{(2)} &= \pi\kappa\omega \delta\varrho R\beta(\bar{\chi}_0) \sin\vartheta \\ \bar{h}^{(3)} &= 0.\end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Die Richtung von \vec{h} in diesen beiden Fällen entspricht gerade der Erwartung im Sinne der elektrodynamischen Analogie.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Untersuchung der Elektronenkomponente von Einzellawinen mit dem Photomultiplier

Von

UWE DIBBERN

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. März 1961)

With a photomultiplier single electron avalanches of 10^8 carriers can be observed in nitrogen. 2.5% of all photons (in the range $3000 \leq \lambda \leq 7000 \text{ \AA}$) of an avalanche produce a photoelectron at the cathode of the photomultiplier. The influence of the variable solid angle on the photomultiplier pulse is given. Trouble by noise is calculated and it is shown that the information depends on the number of photoelectrons only. The electron components of avalanches in methane, nitrogen, and mixtures have an exponential rise and the measured rise time constant τ_{beob} is in accordance with the theoretical value $1/\alpha v_-$. For carrier numbers $> 10^6$ space charge influence is observed, as given by theory. The quantum efficiency Q per ionizing impact is found to be $Q \sim 10^{-3}$ in vapours and $Q \sim 1$ in gases. Values of the electron drift velocity in mixtures of N_2 and CH_4 are given.

Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Anstiegszeitkonstante der Elektronenkomponente ($1/\alpha v_-$) von Einzellawinen zu messen, bei denen die Verstärkung noch nicht so hoch ist, daß die Raumladungsbremmung (schwächende Wirkung der positiven Raumladung auf die Stoßionisierung der Elektronen) einen Einfluß hat, mithin die berechnete und die gemessene Anstiegszeitkonstante übereinstimmen sollen. Die bisherigen Messungen konnten nur mit der elektrischen Methode an Einzellawinen bei einer Verstärkung $\exp \alpha x$ von mehr als 10^6 durchgeführt werden wegen der relativen Unempfindlichkeit des elektrischen Verfahrens¹. Hierbei zeigte sich, daß die beobachtete Anstiegszeitkonstante größer als die berechnete war, da die Raumladung der positiven Ionen den Wert von α verkleinert. Zur Untersuchung von solchen (nahezu) raumladungs-freien Lawinen ist (neben der elektrischen Messung des Stoßionisierungsvorganges eines „Elektronenblitzes“²) das optische Verfahren (Messung der Lichtemission einer Lawine mit Hilfe des Photomultipliers) bei Einzellawinen besonders gut geeignet.

¹ FROMMHOLD, L.: Z. Physik **156**, 144 (1959).

² FROMMHOLD, L.: Z. Physik **160**, 554 (1960).

Apparatur und Meßverfahren

a) Allgemeine Bemerkungen

Beim Aufbau der Apparatur wurde Wert auf größtmögliche Empfindlichkeit gelegt (Fig. 1): Direkt hinter der Anode *A* mit dem Quarzfenster *Q* ist der Photomultiplier angeordnet. Die Elektroden von 14 cm \varnothing haben ein 120° Rogowski-Profil, der maximale Abstand beträgt

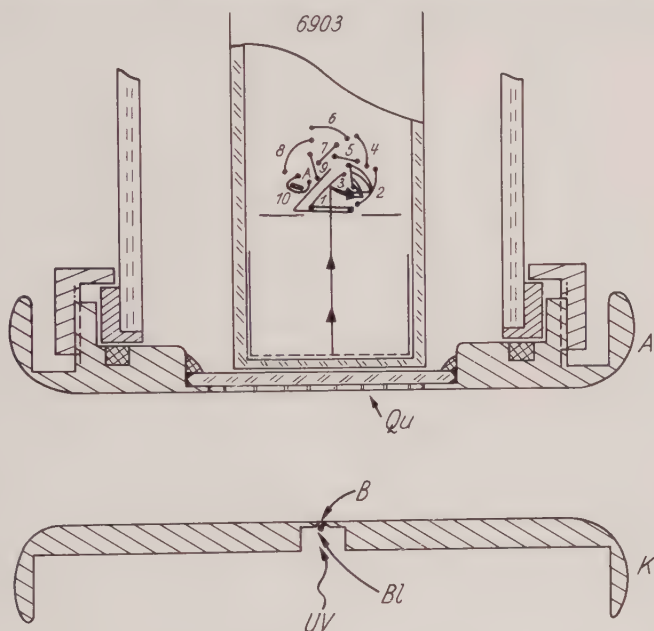


Fig. 1. Schematischer Schnitt durch die Apparatur. Oben die Anode *A* mit dem Quarzfenster *Qu*, darüber der Photomultiplier. In der Mitte der Kathode *K* die Bohrung *B*, aus der Photoelektronen, durch UV-Licht ausgelöst, in die Entladungsstrecke treten; dahinter die Blende *Bl*, die direkten Lichteinfall auf den Multiplier verhindert. Außerdem ist der vakuumdichte Anschluß der Anode an einen Glaszylinder gezeichnet

3 cm. Das Quarzfenster ist auf der Oberfläche durch Bedampfen mit SnCl_2 leitend gemacht^{3,4}. Der Oberflächenwiderstand beträgt 12 k Ω . Auf diese (dünnere) Platte ist mit Kanadabalsam eine zweite (dickere) als vakuumdichter Abschluß aufgekittet. Der Multiplier befindet sich im Außenraum. Die Kathode *K* ist auf der Rückseite mit Cr zur Erniedrigung der Austrittsarbeit bedampft und wird dort mit UV-Licht bestrahlt, um Elektronen zu befreien. Diese gelangen nach einer mittleren Laufzeit von 500 nsec durch die Bohrung *B* von 0,4 mm in den Entladungsraum. Eine Blende *Bl* verhindert direkten Lichteinfall auf den Multiplier. Durch Streulicht wird aber die mögliche Einstrahlungsstärke begrenzt.

³ GOMER, R.: Rev. Sci. Instrum. **24**, 993 (1953).

⁴ JÜENKER, D.W., and E.W. PARSONS: J. Opt. Soc. Amer. **48**, 857 (1958).

Die anderen Teile der Apparatur (elektronischer Teil und Vakuumanlage) unterscheiden sich von den üblichen Anordnungen nicht.

Die Nachweisempfindlichkeit η der Apparatur ist die Wahrscheinlichkeit für ein im spektralen Empfindlichkeitsbereich des Multipliers liegendes, von der Lawine emittiertes Photon, ein Photoelektron zu bilden. η läßt sich in drei Faktoren zerlegen: $\eta = g \cdot \mu \cdot q$. g ist der Geometriefaktor, d.h. der Bruchteil der isotrop in den Raumwinkel 4π gestrahlten Photonen, die die Photokathode ohne Absorption in der Anode

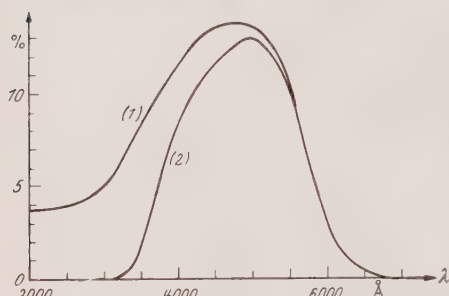


Fig. 2. Quantenausbeute $q(1)$ des Photomultipliers und Durchlässigkeit μ der Anode \sim Quantenausbeute $q(2)$ in % Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge

erreichen würden. μ ist die Durchlässigkeit des Quarzfensters in der Anode. Sie wurde mit einem Monochromator gemessen und beträgt im Sichtbaren 80 bis 90%, fällt aber im UV — bedingt durch den Kanadabalsam — ab und verschwindet bei 3000 Å. Die halbdurchlässige Schicht zeigt noch bei 2700 Å 50% Durchlässigkeit. q ist die Quantenausbeute der Photokathode des hier benutzten Multipliers (RCA 6903). Sie wurde den Angaben des Herstellers entnommen. Ein Fehler wurde nicht angegeben; es muß mit einem Faktor 2 gerechnet werden.

Die wellenlängenabhängigen Größen q und $\mu \cdot q$ sind auf Fig. 2 angegeben. In die Messungen wurde für $\mu \cdot q$ ein Mittelwert von 7% eingesetzt.

Da g bis auf 0,4 ansteigt (s. unten), mithin $\eta \sim 0,4 \cdot 0,07 = 2,8 \cdot 10^{-2}$ wird, erzeugen also 2,5% aller im Bereich $3000 < \lambda < 7000$ Å liegenden Photonen einer zentral laufenden Lawine ein Photoelektron.

Bei dieser Anordnung kann die Photokathode nicht gekühlt werden. Der thermische Dunkelstrom wird von einem weiteren, zum Signal ebenfalls unkorrelierten Strom, der durch Streulicht von der UV-Quelle entsteht, noch weit übertroffen. Dieser gesamte störende Strom wird im folgenden als „Dunkelstrom“ bezeichnet. Dieser Dunkelstrom beeinflusst die Messungen nicht, da das Signal aus Impulsen besteht, deren Strom groß gegen den Dunkelstrom ist.

b) Geometriefaktor

Bei der hier verwandten Anordnung ist der Geometriefaktor stark von der Entfernung Lichtemissionsstelle—Anode abhängig, im Gegensatz zu der Anordnung, bei der der Multiplier seitlich steht⁵.

⁵ FRANKE, W.: Z. Physik **158**, 96 (1960).

Der Geometriefaktor läßt sich genähert berechnen: Es seien Zylinderkoordinaten r , x um die gemeinsame Symmetrieachse von Elektroden und Multiplier eingeführt. An der Kathode sei $x=0$, an der Anode $x=d$. Der Abstand Anode—Photokathode sei b ; da der Lichtweg ganz durch Quarz verläuft, erscheint er durch die Lichtbrechung auf $b/n=a$ verkürzt.

Die Photokathode wird als Kreisscheibe vom Radius ϱ betrachtet. Die Kathode wird als ebener Spiegel von 50% Reflexionsvermögen angesetzt.

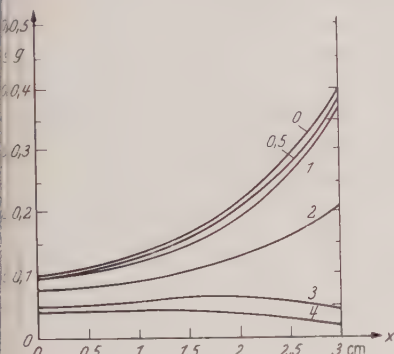


Fig. 3

Fig. 3. Die Abhängigkeit des Geometriefaktors $g(r, x)$ vom Abstand. $d = 3$ cm, $a = 0,5$ cm, $\varrho = 21$ mm. Parameter ist die Exzentrizität $r = 0; 0,5; 1; 2; 3$ und 4 cm

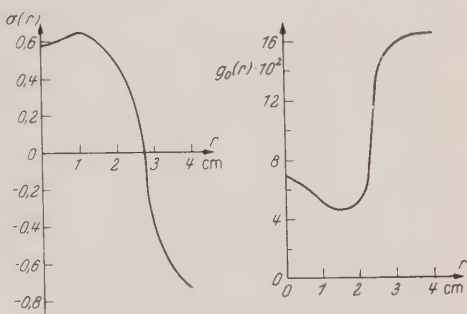


Fig. 4

Fig. 4. Die Näherung für den Geometriefaktor für $x > 2$ cm: $g(r, x) = g_0(r) \cdot \exp \sigma(r) \cdot x$

Für $r=0$, also eine zentral laufende Lawine, ergibt sich:

$$g(0, x) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + \varrho^2(d - a - x)^2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{1 + \varrho^2(d + a + x)^2} \right). \quad (1)$$

Für $r \neq 0$ stellt $g(r, x)$ ein vollständiges elliptisches Integral dar. $g(r, x)$ wird dann Tabellen⁶ entnommen. Auf Fig. 3 ist $g(r, x)$ für $d=3$ cm, $a=5$ mm, $\varrho=21$ mm und die Parameterwerte $r=0; 0,5; 1; 2; 3; 4$ cm dargestellt.

Für die Auswertung von Messungen ist eine Näherungsdarstellung in geschlossener Form zweckmäßig. Dabei sollte für den zur Auswertung benutzten Teil des Oszillogramms, das sind höchstens die oberen 90% oder $x > 2$ cm, der Fehler nicht mehr als 2% betragen — gegenüber einem Meßfehler von 3 bis 4%. Dies wird mit folgender Darstellung erreicht:

$$g(r, x) = g_0(r) \cdot \exp \sigma(r) \cdot x. \quad (2)$$

$g_0(r)$ und $\sigma(r)$ sind auf Fig. 4 dargestellt. Für $r=3$ und 4 cm wird die Näherung schlechter; wegen der Krümmung des Rogowski-Profiles ist es aber sehr unwahrscheinlich, daß dort Lawinen laufen¹.

⁶ TALLQUIST, H.: Soc. Sci. Fenn. Math.-phys. 5, 24 (1931).

In diese Rechnung ist als wesentliche Voraussetzung gleichmäßige Empfindlichkeit der Photokathode über der ganzen Fläche eingegangen. Durch örtlich schwankende Photonenabbeute und teilweise schlechte Fokussierung der Elektronen auf die erste Dynode entstehen Schwankungen um den Faktor 5. Es ist nicht möglich, dies bei der Berechnung von $g(r, x)$ zu berücksichtigen; es liegt aber nahe, anzunehmen, daß $g(r, x)$ in gleicher Richtung beeinflusst wird, wie von einer Verkleinerung der Photokathode.

c) Impulsform

Die Zahl der Elektronen einer von einem Elektron gestarteten Lawine wächst nach dem Gesetz

$$n(t) = e^{\alpha v_- t}. \quad (3)$$

Die Zahl der Photoelektronen, die zwischen t und $t + dt$ gebildet werden, ist dann $g_0(r) \cdot \mu \cdot q \cdot Q \cdot \alpha \cdot v_- \exp(\alpha + \sigma(r)) \cdot v_- \cdot t \cdot dt^*$. Dabei ist Q die Zahl der Photonen pro ionisierendem Stoß, die im spektralen Empfindlichkeitsbereich der Photokathode liegen. Die Photoelektronen werden

um $V \sim 10^6$ verstärkt. Mit $g_0(r) \cdot \mu \cdot q \cdot Q \cdot \alpha \cdot v_- = f$ und $\alpha + \sigma(r) = \alpha_{\text{opt}}(r)$ ergibt sich für den Strom an der Anode des Multipliers

$$i_{PM} = V \cdot \varepsilon \cdot f \cdot e^{\alpha_{\text{opt}} \cdot v_- t} \quad (4)$$

dabei ist $\varepsilon = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Cb die Elementarladung.

Fig. 5. Elektronenkomponente, optisch registriert.
 $e\alpha d \sim 2 \cdot 10^4$, 178 Torr $N_2 + 20$ Torr CO_2 , $E/p = 42,8$.
 Zeitmaßstab: 10 nsec/Skt. Ordinate:
 100 Photoelektr./Skt. $d = 3$ cm

Der Spannungsimpuls $U(t)$ entsteht an der RC-Kombination des Multipliaerausgangs. Für $RC \gg T_- = d/v_-$ erhält man durch einfache Integration

$$U(t) = \frac{\varepsilon \cdot f \cdot V}{C \cdot \alpha_{\text{opt}} \cdot v_-} e^{\alpha_{\text{opt}} \cdot v_- t}. \quad (5)$$

Für andere Fälle sind die entstehenden Impulsformen etwas komplizierter. Sie können aus entsprechenden Rechnungen für die elektrische Methode^{7,8} übernommen werden. In der beschriebenen Apparatur ergibt sich aus den Anstiegszeiten von Multiplier (8 nsec) und Oszillograph (Tektronix 517 A mit 7 nsec) eine gesamte Anstiegszeit von 10 nsec oder 35 MHz Bandbreite. Fig. 5 zeigt ein Oszillogramm einer Elektronenkomponente in integrierender Schaltung.

* Diese Formel gilt nur, wenn die Leuchtdauer des angeregten Atoms klein ist. Bei endlicher Leuchtdauer ist der Ausdruck in Formel (4) mit der zeitlichen Leuchtintensität zu falten. Anstieg und Zeitpunkt des Maximums und damit die Ergebnisse dieser Arbeit werden dadurch nicht beeinflusst.

⁷ SCHMIDT, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954).

⁸ RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **33**, 175 (1961).

d) Rauschen

Die Photo- und Sekundäremission tragen statistischen Charakter. Höhe und Form der vom Photomultiplier erzeugten Impulse sind deshalb Schwankungen unterworfen. Je nach der gewünschten Information (Impulshöhe oder -form) ist der Einfluß verschieden. Es seien zwei Fälle unterschieden:

1. Es wird nur die Impulshöhe gemessen. Dieser Fall tritt auf, wenn die Zahl der emittierten Photonen einer Lawine bestimmt werden soll.

Dafür kann eine Streuung auf folgende Weise hergeleitet werden: Ein einzelnes Photoelektron wird in einem s -stufigen Multiplier im Mittel auf V Elektronen verstärkt. Die mittlere quadratische Streuung σ der Verstärkung infolge schwankender Sekundäremission wird auf theoretischem Wege abgeleitet⁹

$$\sigma^2 = \frac{1 - 1/V}{V^{1/s} - 1}. \quad (6)$$

Andererseits streut bei konstanter Zahl der Photonen die Zahl der Photoelektronen um den Mittelwert n nach einer Poisson-Verteilung. Der Ausgangsimpuls hat mithin den Mittelwert $V \cdot n$ und die Streuung¹⁰

$$\sigma_a^2 = \frac{1 + \sigma^2}{n}. \quad (7)$$

Mit dieser Formel kann man die Streuung der Höhe eines Impulses, etwa bei Bestimmung der Quantenausbeute, herleiten. Folgendes Beispiel möge die Größenordnung zeigen: Der Impuls bestehe aus 10^2 Photoelektronen, es sei $V = 10^6$ und $s = 10$. Dann errechnet man:

$$\sigma = 56\% \text{ und daraus } \sigma_a = 12\%.$$

2. Der Impulsanstieg wird gemessen, etwa die Anstiegszeitkonstante einer Elektronenlawine. In diese Messung geht die Impulshöhe nicht ein; sie darf deshalb auch bei der Rechnung nicht variiert werden. Da der Impulsanstieg nicht aus einem einzigen, sondern aus vielen Meßpunkten ermittelt wird, kann die Störung als Rauschen behandelt werden.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist der Kathodenstrom i_k , der infolge Schrotrauschens schwankt.

$$\overline{I_k^2} = 2 \cdot \varepsilon \cdot i_k \cdot df.$$

An der Anode mißt man den um V verstärkten Strom und einen zusätzlichen Anteil, der von schwankender Sekundäremission herrührt. Man

⁹ MORTON, G. A., and J. A. MITCHEL: *Nucleonics* **4**, 1, 16 (1949).

¹⁰ SAUTER, F.: *Z. Naturforsch.* **4a**, 682 (1949).

entnimmt dafür aus der Literatur¹¹

$$\overline{I_a^2} = 2 \cdot \varepsilon \cdot i_k \cdot V^2 \left(1 + \frac{B}{V^{1/s} - 1} \right) \cdot df. \quad (8)$$

B ist abhängig vom Multiplier und hat beim RCA 6903 den Wert 1,5 bis 1,6, d.h. bei $V = 10^6$ ist das Rauschen an der Anode wegen der Statistik der Sekundäremission etwa 25% größer als an der Kathode.

Die Rauschspannung entsteht an der RC-Kombination. Nach Integration über die Frequenz erhält man:

$$\overline{U_R^2} = 2 \cdot \varepsilon \cdot i_k \cdot V^2 \left(1 + \frac{B}{V^{1/s} - 1} \right) \frac{R}{2\pi \cdot C} \left\{ \begin{array}{l} (\arctg 2\pi f_2 RC - \arctg 2\pi f_1 RC). \end{array} \right\} \quad (9)$$

Es sei wieder ein Beispiel betrachtet. Die Lawine bestehe aus 10^2 Photoelektronen, es sei $T_- = 200$ nsec, $1/\alpha v_- = 20$ nsec, $V = 10^6$, $s = 10$, $C = 20$ pf und der Dunkelstrom $10 \mu A$. f_2 wird durch den Oszillographen zu 50 MHz gegeben und f_1 durch die Beobachtungsdauer mit $f_1 = 1/T_b$. Der Impulsstrom an der Photokathode steigt bis auf einen Maximalwert



Fig. 6. Lawine mit den Grenzen des Rauschens (gestrichelt). (Daten s. Text)

von $8 \cdot 10^{-10}$ Amp und ist damit im auswertbaren Teil (obere 90%) groß gegen den Kathodendunkelstrom von 10^{-11} Amp. Das bedeutet, daß die Information durch die Zahl der Photoelektronen gegeben ist und durch den Dunkelstrom nicht beeinflußt wird.

Bei der Beobachtung einer Elektronenkomponente mit $T_b = 200$ nsec und $R = 10^5 \Omega$ (also $RC \alpha v_- \gg 1$) erhält man $\sqrt{\overline{U_R^2}} = 69$ mV und die Signalspannung $U_s = 800$ mV, also das sehr günstige Signal-Rauschverhältnis 12. Fig. 6 zeigt eine derartige Lawine mit den Grenzen des Rauschens. Es zeigt sich, daß das Rauschen für $RC \alpha v_- \gg 1$ unabhängig von der oberen Bandgrenze ist.

¹¹ ENGSTROM, R. W., R. G. SToudenheimer and A. M. GLOVER: Nucleonics **10**, 4, 58 (1952).

Die Durchrechnung anderer RC-Kreise ($RC\alpha v_- = 1$, $RC\alpha v_- \ll 1$) ergibt ein nur etwa halb so großes Signal-Rauschverhältnis.

Bei sehr kleinen Intensitäten der Lawinenstrahlung kann man einzelne Photoelektronen erkennen. Es ist dann zweckmäßig, die Störung nicht mehr als Rauschen aufzufassen, sondern die Zahl der Dunkelimpulse pro Oszillogramm direkt mit der Photoelektronenzahl des Signals zu vergleichen. Lawinen, die nur aus wenigen Photoelektronen bestehen, weisen meist eine Treppenstruktur auf, wobei jedem Photoelektron eine Stufe entspricht (Fig. 7).

Außer den unkorrelierten und daher weniger störenden Dunkelimpulsen werden im Photomultiplier noch die „Satellitenimpulse“ beobachtet. Sie werden 10^{-8} bis

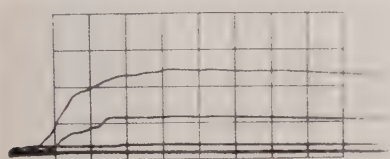


Fig. 7. Lawinen mit Stufen im Anstieg, etwa 5 Photoelektr./Skt. 101 Torr Methylal, $E/p = 62,5$, Zeitmaßstab 50 nsec/Skt.

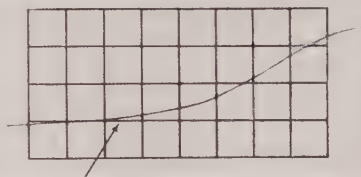


Fig. 8. Lawine mit Satellitenimpuls (Pfeil). Dieselben Daten wie in Fig. 5

10^{-6} sec nach Belichten der Photokathode gebildet und entsprechen in der Höhe einem Impuls aus etwa 10 Photoelektronen^{12,13}. Die Anstiegszeit liegt bei 20 nsec. Sie sind auf vielen Oszillogrammen durch einen Buckel zu erkennen (Fig. 8).

Messung des Anstiegs der Elektronenkomponente

Es wird folgendes Meßverfahren angewandt: Das Oszillogramm wird photographisch registriert und punktweise in ein halblogarithmisches Netz (Abszisse: t , Ordinate: $\log U$) umgezeichnet. Aus dem exponentiellen Anstieg wird dann eine Gerade, aus deren Steigung die Anstiegszeitkonstante τ_{beob} entnommen und mit $1/\alpha v_-$ aus anderweitig gemessenen Werten von α und v_- verglichen werden kann¹. Der Fehler, der durch mehrfaches Umzeichnen desselben Oszillogramms bestimmt werden kann, beträgt 3 bis 4%.

Wegen des geringeren Rauschens wird diese Messung an dem integrierten Impuls vorgenommen. Um eine einwandfreie Auswertung (möglichst glatte Kurve) zu ermöglichen, sollte der Impuls aus 50 bis 100 Photoelektronen bestehen. Da α_{opt} von r abhängig ist, r aber nicht gemessen werden kann, muß eine Streuung der Anstiegszeitkonstanten erwartet werden*. Da $\sigma(0) \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha = 2,5 - 6 \text{ cm}^{-1}$ ist, sind

* Neben den durch Einstrahlung in der Mitte ausgelösten Elektronen wird eine vergleichbare Anzahl ständig auf der gesamten Elektrodenoberfläche gebildet. Über deren Herkunft läßt sich nichts aussagen.

¹² MUELLER, D. W., G. BEST, J. JACKSON and J. SINGLETARY: Nucleonics **10**, 6, 53 (1952).

¹³ ZAVOISKIJ, E. K., M. M. BUTSLOV and G. E. SMOLKIN: Sov. Phys. Dokl. **1**, 743 (1957).

Streuungen von 30 bis 10% zu erwarten und auch gefunden. Dies äußert sich darin, daß sich bei einer Meßreihe in der halblogarithmischen Auftragung Geraden verschiedener Steigung ergeben. Rauschen und Meßfehler bewirken eine Abweichung der Punkte von einer Geraden und Satellitenimpulse einen Buckel.

Die Zahl der Photoelektronen ist $Q \cdot \eta \cdot \exp \alpha d$. $\eta = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ist als Apparaturkonstante vorgegeben. Da wegen möglichst geringer Raumladungswirkung $\exp \alpha d \ll 10^5$ gefordert wird, ergibt sich aus $Q \cdot \eta \cdot \exp \alpha d = 10^2$: $Q > 10^{-1}$. Diese Forderung wird von Dämpfen nicht erfüllt (s. unten). Von den Gasen wurde N_2 näher untersucht, da einerseits die Lawinen groß genug werden ohne daß es zum Durchschlag kommt (d. h. $Q \cdot \eta \cdot |\gamma_P| \geq 10^2$) und andererseits noch exponentiell ansteigende Lawinen gefunden werden*. Weiterhin wurde das Gas-Dampfgemisch $N_2 + CO_2$ ausgemessen; aber auch $N_2 + CH_4$ -Gemische dürften gleich gute Ergebnisse zeigen.

Einige Ergebnisse über die Messung der Anstiegskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt (für α_{opt} wurde der Wert bei $r=0$ genommen):

Tabelle 1

Gas		$N_2 +$ 20 Torr CO_2	N_2	N_2
p	Torr 20°C	198,2**	49,5	395,7
E/p	$\frac{V}{cm \text{ Torr}}$	42,8	53,7	37,5
α	cm^{-1}	3,17***	2,45	2,30 ^{2, 14}
n		$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^2$
α_{opt}	cm^{-1}	3,73	3,01	2,86
v_-	$10^7 \frac{cm}{sec}$	1,55***	1,55	1,17 ²
$\frac{1}{\alpha_{opt} \cdot v_-}$	$10^{-9} sec$	17,3	21,5	29,8
τ_{beob}	$10^{-9} sec$	16,5	23,0	27,0

Bei einem Vergleich der beiden letzten Zeilen erkennt man die gute Übereinstimmung des theoretischen Wertes $1/\alpha_{opt} \cdot v_-$ mit der Messung

* In O_2 und Luft wird ein wesentlich langsamerer Anstieg beobachtet, der auf verzögerter Ionisation beruht (s. auch ²).

** Totaldruck.

*** Der benutzte α -Wert gilt genau für reinen Stickstoff. Erfahrungsgemäß wird α durch einen Dampfzusatz nur unwesentlich vergrößert. Aus der mittleren Lawinengröße kann abgeschätzt werden, daß der tatsächliche Wert sicher nicht mehr als 5% größer ist; dies würde die Übereinstimmung von τ und $1/\alpha v_-$ noch verbessern. v_- ist aus Generationsabständen von Photonachfolgern in diesem Gemisch entnommen.

¹⁴ MASCH, K.: Arch. Elektrotechn. **26**, 587 (1932).

τ_{beob} . Dies beweist die Richtigkeit der Vorstellung vom Ionisationsvorgang.

Weitere Messungen wurden in CH_4 durchgeführt. Da dort $Q = 1,5 \cdot 10^{-3}$, konnten nur Lawinen mit $\exp \alpha d > 10^6$ ausgemessen werden. Dabei zeigte es sich, daß die gemessenen Werte τ systematisch größer als die berechneten waren. Diese Diskrepanz kann durch schwächende Wirkung der Raumladung der positiven Ionen erklärt werden: Statt des bei kleinen Trägerzahlen geltenden α_0 muß in die Rechnung ein kleinerer Wert α_{eff} mit

$$\alpha_0 - \alpha_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot \exp \alpha d}{4 \pi \varepsilon_0 \cdot \varrho} \alpha_0 \frac{\partial \alpha}{\partial E} \quad (10)$$

eingesetzt werden⁸. Dabei ist ϱ der Diffusionsradius der Lawine. Bei den verwandten hohen Drucken gilt $\varrho = 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^1$.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Gas		CH_4	CH_4	CH_4
p	Torr	311,6	310,7	307,2
E/p	$\frac{\text{V}}{\text{cm Torr}}$	32,4	32,2	32,8
α_0	cm^{-1}	5,83	5,56	6,03 ¹⁵
n		$1 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^7$
α_{eff}	cm^{-1}	4,90	5,05	4,60
$\alpha_{\text{eff, opt}}$	cm^{-1}	5,46	5,61	5,16
v_-	$10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	7,25	7,20	7,33 ¹
$\frac{1}{\alpha_{\text{eff, opt}} \cdot v_-}$	10^{-9} sec	25,2	24,7	26,4
τ_{beob}	10^{-9} sec	24,6	25,3	23,7

Es zeigt sich wieder eine gute Übereinstimmung der beiden letzten Zeilen, d.h. zwischen Messung und Rechnung. Aus der Tatsache, daß α_{eff} 10 bis 20% kleiner als α_0 ist, erkennt man, daß ohne Berücksichtigung der Raumladungswirkung eine beträchtliche Diskrepanz vorhanden wäre.

Zusammenfassend ist zu sagen: Es gibt Dämpfe und Gase, in denen sich der Aufbau einer Gasentladung nach den theoretischen Vorstellungen vollzieht: Die Lawine wächst exponentiell mit der Zeitkonstanten $1/\alpha v_-$. Bei Trägerzahlen $> 10^6$ macht sich in dem gemessenen Bereich ($< 10^8$) Raumladungsbremmung bemerkbar, die theoretisch erfaßt werden kann.

¹⁵ SCHLUMBOHM, H.: Z. angew. Phys. **11**, 156 (1959).

Quantenausbeute

Die Quantenausbeute Q ist die Zahl der pro ionisierendem Stoß im spektralen Empfindlichkeitsbereich des Photomultiplier emittierten Photonen.

Zur Messung werden optisch und elektrisch registrierter Impuls derselben Lawine oszillographiert und Quanten- bzw. Trägerzahl bestimmt⁵. Aus den Spannungshüben U_{opt} und U_{el} (integriert bzw. abgeglichen) gewinnt man mit den Eingangskapazitäten C und den Vorverstärkungen V

$$Q = \frac{U_{\text{opt}}}{U_{\text{el}} \cdot \alpha \cdot d} \cdot \frac{V_{\text{el}}}{V_{\text{opt}}} \cdot \frac{C_{\text{opt}}}{C_{\text{el}}} \cdot \frac{1}{g(0, d - 1/\alpha) \cdot \mu \cdot q} \quad (11)$$

Dieser beim Einzelpaar gemessene Quotient streut um 20 bis 30% nach einer Gauß-Verteilung durch Meßfehler und Statistik des Multipliers. Dieser Wert stimmt mit einer Abschätzung nach Formel (7) überein.

Einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Gas		CH ₄	CO ₂	N ₂ + 20 Torr CO ₂	N ₂
p	Torr	311,6	236,4	198,2	50–400
E/p	$\frac{\text{V}}{\text{cm Torr}}$	32,4	35,1	42,8	60–37
Q		$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	~ 3

Diese Ergebnisse stimmen gut überein mit den Messungen anderer Autoren^{5,16}.

Die Impulsvergleichsmethode ist nur anwendbar, wenn die Trägerzahl der Lawine elektrisch gemessen werden kann. (Im Grenzfall sind dazu auch bei Verzicht auf jede Auflösung des Impulses einige 10^2 -Träger erforderlich.)

In N₂ war nur eine Messung dicht unterhalb der Durchschlagsspannung möglich. Beim Übergang zu Dämpfen sinken Q und γ_p ab, γ_p jedoch stärker, so daß Messungen relativ weit von der Durchschlagsspannung möglich sind.

Noch günstigere Verhältnisse lassen sich bei Verwendung von Gemischen schaffen. Ein Zusatz von 1 bis 5 Torr CH₄ zu N₂ läßt Q fast unverändert, während γ_p bei 5 Torr CH₄ um mehr als zwei Zehnerpotenzen reduziert wird. Das liegt vermutlich daran, daß bei der Messung von Q eine Strahlung mit $\lambda \sim 3500 \text{ \AA}$ erfaßt wird, für die CH₄ durchsichtig ist¹⁷, während γ_p von einer Strahlung mit $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ (aus Ni werden Elektronen befreit) hervorgerufen wird. Diese Wellenlängen werden von CH₄ jedoch beträchtlich absorbiert.

Der Effekt ist, bei 40 bis 400 Torr Gesamtdruck, nur vom CH₄-Absolutdruck abhängig; der Abstand wurde nicht variiert.

¹⁶ LEGLER, W.: Z. Physik **143**, 173 (1955).

¹⁷ FRANKE, W.: (Diplomarbeit, Hamburg 1959) hat die Durchlässigkeit von Gasen für ultraviolettes Licht gemessen. Für Methan ergaben sich bei 50 cm Schichtdicke und 300 Torr:

λ	2750	2500	2250	2150	\AA
D	100	97	81	47	%

Anhang

Elektronendriftgeschwindigkeiten in N_2 - CH_4 -Gemischen

In N_2 - CH_4 -Gemischen wurde die Elektronendriftgeschwindigkeit v_- durch Photogenerationsabstände gemessen (Fig. 9, 10). Ein Vergleich mit Messungen der

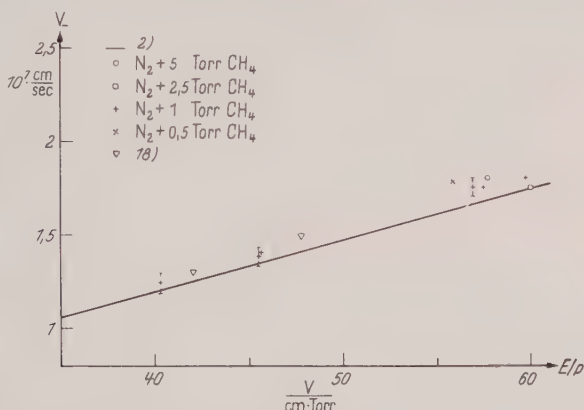


Fig. 9. Elektronendriftgeschwindigkeit in N_2 - CH_4 -Gemischen, ermittelt aus dem zeitlichen Abstand zweier Lawinen, die durch Photoeffekt auseinander hervorgegangen sind (s. Fig. 10). Zum Vergleich v_- für reinen Stickstoff²

Elektronenlaufzeit in reinem Stickstoff² zeigt, daß geringe Methanzusätze die Driftgeschwindigkeit erhöhen. Dieser Effekt, der vermutlich auf eine Abkühlung der

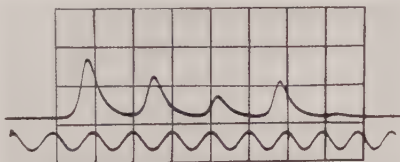


Fig. 10. Lawinenfolge in $N_2 + 5$ Torr CH_4 . 50 Torr Gesamtdruck, $E/p = 57$, 100 nsec/Skt. Im Gegensatz zu den obigen Oszillogrammen ist diese Aufnahme mit $RC \propto v_- \approx 1$ gemacht. Unter der Lawinenfolge eine 10 MHz Eichschwingung

Elektronen durch den Dampfzusatz zurückzuführen ist, war schon früher diskutiert worden¹⁸.

Diese Arbeit entstand im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg. Herrn Professor Dr. H. RAETHER möchte ich für die Themenstellung und das fördernde Interesse am Fortgang der Arbeit meinen Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Bereitstellung der elektronischen Geräte.

¹⁸ VOGEL, K. J.: Z. Physik **148**, 335 (1957). — Diplomarbeit, Hamburg 1957.

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

Reversible Leuchtzentren-Umwandlungen in ZnS-Phosphoren

Von

H. BLICKS, N. RIEHL und R. SIZMANN

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Mai 1961)

Es gibt zwei Arten von Cu-Leuchtzentren: die altbekannte grünleuchtende und eine blauleuchtende. Letztere entspricht einer Doppelbesetzung des Zentrums mit Cu. Die Umwandlung der einen Art in die andere kann schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung, ja sogar bei Zimmertemperatur erfolgen. Der Umwandlungsprozeß kann als Dissoziations- bzw. Assoziationsprozeß gedeutet werden, bei dem ein Cu^+ -Ion im Zwischengitter des ZnS diffundiert. Die Dissoziationsenergie für die Umwandlung wird zu 0,38 eV bestimmt.

Bekanntlich kann der Einbau von Cu in Zinksulfid zur Bildung zweier verschiedener Arten von Leuchtzentren führen: der altbekannter grünleuchtenden und einer blauleuchtenden¹. Für das grünleuchtende Cu-Zentrum hat sich bisher am besten die Annahme bewährt, daß es sich um ein Cu^+ -Ion an Stelle eines Zn^{2+} -Gitterions handelt. Die fehlende positive Ladung kann man sich in verschiedener Weise kompensiert denken: 1. durch Substitution eines weiteren Zn^{2+} -Gitterions durch ein dreiwertiges Metallion, 2. durch Substitution eines S^{2-} -Gitterions durch ein Halogenion, 3. durch S^{2-} -Lücken (wobei eine Lücke zwei Cu^+ -Zentren kompensiert), 4. durch Zn^{2+} -Ionen im Zwischengitter (wobei ebenfalls jeweils zwei Cu^+ -Zentren kompensiert werden). Das Fehlen paramagnetischer Gebilde im unerregten ZnS(Cu)-Phosphor scheint andere Kompensationsmöglichkeiten auszuschließen.

Das blauleuchtende Cu-Zentrum entsteht bei Überhöhung der Cu-Konzentration in bezug auf die Konzentration der ladungskompensierenden Störstellen („Koaktivatoren“, S^{2-} -Fehlstellen u.dgl.). Dies deutet schon darauf hin, daß das blauleuchtende Cu-Zentrum durch eine Anlagerung von weiteren Cu-Atomen oder -Ionen an das grünleuchtende Cu-Zentrum entsteht.

¹ ROTSCHILD, S.: Trans. Faraday Soc. **42**, 635 (1946). — RIEHL, N., i H. ORTMANN: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **66**, 613, 841 (1949). — KRÖGER, F. A., J. E. HELLMINGMAN u. N. W. SMIT: Physica, Haag **25**, 990 (1949).

RIEHL und ORTMANN² haben festgestellt, daß die Umwandlung der blauleuchtenden Cu-Zentren in grünleuchtende schon bei einer Temperatur von nur 200°C vonstatten geht. Später haben diese Autoren³, fußend auf Versuchen von A. MÜHLHAUS, mitteilen können, daß die grün → blau-Umwandlung der Cu-Zentren sich sogar schon bei Zimmertemperatur mit beobachtbarer Geschwindigkeit abspielt. Es zeigte sich, daß zu jeder Temperatur im Gebiet 20 bis 350°C ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis zwischen den Konzentrationen der grün- und der blauleuchtenden Cu-Zentren gehört. Kühlt man schnell auf Zimmertemperatur ab, so wird dieses Verhältnis eingefroren, und man kann es bei Zimmertemperatur messen. Erst im Laufe von Wochen stellt sich das für die Zimmertemperatur gültige grün/blau-Verhältnis ein. Aus der Tatsache, daß die Umwandlungen schon bei so geringen Temperaturen ablaufen, schlossen RIEHL und ORTMANN, daß es sich hierbeinur um Diffusionen in Zwischengitter (ohne Umlagerung der Gitterbausteine oder Entstehen bzw. Vergehen von Gitterlücken) handeln müßte. Sie

kamen so zu dem in Fig. 1 dargestellten Modell der blauleuchtenden Cu-Zentren. Das Bild hat große Ähnlichkeit mit dem schon früher sowohl von RIEHL und ORTMANN² selbst als auch von KRÖGER⁴ angegebenen Bild; der Unterschied ist nur der, daß im neuen Modell das Kupfer lediglich in Form von Cu⁺-Ionen vorliegt, d.h. nur in diamagnetischer Form.

Die grün ⇌ blau-Umwandlung der Cu-Zentren kann somit als Anlagerung eines Cu⁺-Zwischengitterions an ein Cu⁺-Gitterion bzw. als entgegengesetzter Vorgang, d.h. ein Auseinandergehen dieser beiden Ionen, angesehen werden. Hierbei erhebt sich sofort die Frage, was bei solchen Umwandlungen mit den ladungskompensierenden Störstellen („Koaktivatoren“, S²⁻-Fehlstellen u.dgl.) geschieht. Lagert sich nämlich ein Cu⁺-Zwischengitterion an ein Cu⁺-Gitterion an, so hat das so entstandene Assoziat eine zweifache positive Ladung. Das Cu⁺-Zwischengitterion

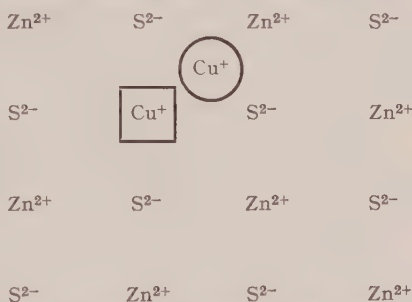


Fig. 1. Schematische Darstellung eines blauleuchtenden Cu-Zentrums (Cu⁺-Ion auf Zwischengitterplatz neben einem Cu⁺-Ion auf Gitterplatz)

² RIEHL, N., u. H. ORTMANN: J. allg. Chem. **25**, 1693 (1955). [Russisch.]; — Monographie Nr. 72 zu Angewandte Chemie, S. 47. Weinheim: Verlag Chemie 1957. — ORTMANN, H.: Tagungsband „Halbleiter und Phosphore“, Garmisch, 1956, S. 220.

³ RIEHL, N., u. H. ORTMANN: Ann. d. Phys., VII. F. **4**, 1 (1959).

⁴ KRÖGER, F. A., J. E. HELLINGMAN and N. W. SMIT: Physica, Haag **25**, 990 (1949).

besorgt also jetzt die Ladungskompensation und eine weitere Ladungskompensation durch irgendwelche sonstige positiven Störstellen ist nicht mehr nötig. Soweit die Ladungskompensation vor Entstehung des blauleuchtenden Assoziats vorhanden waren, müssen sie jetzt verschwinden, da sonst der Kristall eine positive Überschußladung aufweisen würde. Da andererseits solche Umwandlungsprozesse schon bei so geringen Temperaturen ablaufen, daß hier eine Diffusion von S^{2-} -Fehlstellen oder gar Cl^- -Gitterionen nicht denkbar ist, so kamen RIEHL und ORTMANN zu der Schlußfolgerung, daß es leichtbewegliche Zn^{2+} -Zwischengitterionen sind, die bei grünleuchtendem $ZnS(Cu)$ die Ladungskompensation besorgen*: bei Einbau von zusätzlichem Cu in den Kristall, d.h. bei Erzeugung blauleuchtender Cu-Zentren wandern die Zn^{2+} -Zwischengitterionen aus und werden durch die einwandernden Cu^+ -Ionen als Ladungskompensatoren ersetzt.

An dem einmal entstandenen blauleuchtenden Phosphor kann man nun die oben beschriebenen blau \leftrightarrow grün-Umwandlungen beobachten. Schon in der letzten Arbeit von RIEHL und ORTMANN³ ist darauf hingewiesen, daß man es hierbei mit zwei verschiedenen Typen von Umwandlungen zu tun hat: einem völlig reversiblen Prozeß und einem nichtreversiblen. Der erstere wurde als Dissoziation der blauleuchtenden Cu^+ -Zentren (d.h. Wegdiffundieren) des Cu^+ -Zwischengitterions vom Cu^+ -Gitterion) gedeutet, wobei aber das Cu^+ -Zwischengitterion den Kristall nicht verläßt. Bei dem nichtreversiblen (nur in Richtung blau \rightarrow grün verlaufenden) Effekt aber sollen Cu^+ -Zwischengitteratome abwandern und durch einwandernde Zn^{2+} -Zwischengitteratome ersetzt werden; dementsprechend findet dieser Effekt nur unter solchen Versuchsbedingungen statt, unter welchen am Kristall (z.B. von der Oberfläche her) gewisse chemische Reaktionen ermöglicht sind**.

Das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit besteht erstens in der Sicherstellung der Existenz dieser beiden Effekte und in der

* Dies ist nicht der Fall, wenn in dem Phosphor Me^{3+} -Gitterionen als Ladungskompensatoren enthalten sind. In diesem Fall bedarf es zur Entstehung blauleuchtender Cu-Zentren einer viel höheren Temperatur.

** Die einfachste hierzu notwendige Reaktion ist ein gewöhnlicher Austausch von $2 Cu^+$ gegen Zn^{2+} in einem an der Kristalloberfläche verteilten Cu- oder Zn-Salz, etwa Sulfat oder Sulfid (oder auch in einer metallischen Phase).

Es können aber auch noch ganz andere, weniger leicht verständliche Oberflächenreaktionen stattfinden. So haben RIEHL und ORTMANN festgestellt², daß beim Erhitzen unter wasserfreiem HCl-Dampf neben der gewöhnlichen Umsetzung zu $ZnCl_2$ und H_2S noch ein anderer Vorgang sich abspielt, nämlich die Bildung eines Überschusses von Zink (als Element, nicht als Chlorid) in den ZnS -Kristallen (und, dementsprechend, Absublimation von elementarem Schwefel). Die Existenz dieses merkwürdigen Effektes ist durch unsere neueren Versuche völlig gesichert, und wir werden bald nähere und quantitative Angaben hierzu veröffentlichen können.

Klarstellung der experimentellen Bedingungen, unter denen der eine oder andere Effekt vorherrscht. Zweitens liefert die Arbeit sichere Absolutwerte der Reaktionsenergie für die grün \rightleftharpoons blau-Umwandlung.

1. Methodisches

Die Beobachtung des Intensitätsverhältnisses der blauen Bande zu der grünen erfolgte stets bei Zimmertemperatur. Erregt wurde mit der Linie 366 m μ einer Osram-Schwarzglaslampe (Typ HQV 300), und zwar stets aus einer Entfernung von 20 cm. (Letztere Angabe ist insofern wichtig, als bei Zweibandenphosphoren das Intensitätsverhältnis der beiden Banden sich mit der Erregungsintensität ändert.)

Die beiden Banden wurden durch die Schott-Lichtfilter „grün“ ($\lambda_{\max} = 5700 \text{ \AA}$, $T_{\max} = 64\%$, $HW = 100 \text{ \AA}$) und „blau“ ($\lambda_{\max} = 4410 \text{ \AA}$, $T_{\max} = 41\%$, $HW = 110 \text{ \AA}$) ausgefiltert und die Intensität der jeweiligen Bande mit einem RCA Multiplier, Typ 6217 gemessen.

Die zur Veränderung des grün/blau-Verhältnisses notwendige Erhitzung des Phosphors mit der sich anschließenden schnellen Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt:

a) Die Phosphor-Probe wird in dünner Schicht auf eine heizbare und kühlbare Unterlage aufgebracht und dann in einem fast 1 Liter großen evakuierten oder mit Schutzgas gefüllten (nicht geheizten) Glaskolben erhitzt und abgekühlt.

b) Die Phosphor-Probe wird in ein kleines Quarz-Röhrchen gefüllt und das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen. Hiernach wird das mit Phosphor gefüllte Röhrchen auf die erforderliche Temperatur gebracht und wieder abgekühlt.

Wie aus den weiter unten geschilderten Versuchsergebnissen ersichtlich, liefern diese zwei verschiedenen Methoden deutlich unterschiedliche Resultate, was dadurch bedingt ist, daß im Falle A ein irreversibles Abdampfen gewisser flüchtiger Bestandteile oder Reaktionsprodukte aus dem Phosphor stattfinden kann, im Falle B aber nicht.

Als Ausgangsphosphor diente stets ein blauleuchtender ZnS(Cu)-Phosphor. Bei den allermeisten Versuchen wurde ein Phosphor angewendet, der bei Zimmertemperatur (und bei der oben angegebenen Erregungsintensität) überwiegend die *blaue* Cu-Bande zeigte und der in folgender Weise hergestellt war*. ZnS wurde mit 10^{-4} Gewichts-Teilen Cu und Schmelzmittel 1 Std lang bei 1100°C geglüht, wonach zunächst ein üblicher grünleuchtender ZnS(Cu)-Phosphor entstand. Nach gründlichem Waschen wurde dieser Phosphor mit zusätzlichen 10^{-4} Gewichts-

* Siehe Näheres bei N. RIEHL u. H. ORTMANN, Zitate 2 und 3.

Teilen Cu versetzt und 30 min lang auf 450°C erhitzt, wonach ein blau-leuchtender $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Phosphor entstand. Den so hergestellten Phosphor bezeichnen wir im folgenden als „Präparat I“. (Mit anderen ähnlich hergestellten blauleuchtenden $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Phosphoren wurden dieselben Ergebnisse wie mit diesem erzielt.)

Der Cl-Gehalt dieses Phosphors war 1 Cl-Atom auf rund 1700 ZnS -Moleküle. Die Cl-Bestimmung wurde in sehr sicherer und gut reproduzierbarer Weise durch Neutronen-Aktivierungsanalyse an unserem Garching Kern-Reaktor durchgeführt. Herrn Dr. BAUMGÄRTNER vom Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München sei für die Durchführung dieser Analysen bestens gedankt.

Außerdem wurde noch ein „Präparat II“ angewendet, welches eine Mischung des Präparats I mit 5 % NH_4Cl darstellt. Beim Erhitzen dieses Präparats auf die uns interessierenden Temperaturen treten — insbesondere bei Anwesenheit von Luftspuren — gewisse chemische Reaktionen auf (vgl. Fußnote**, S. 596). Das Verhalten des Präparates II ist daher von dem des reinen blauleuchtenden $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Phosphors wesentlich verschieden (vgl. weiter unten).

2. Ergebnisse

a) **Unterschied zwischen reversibler und irreversibler blau-grün-Umwandlung.** Unsere früheren Versuche ergaben, daß jeder Temperatur (im Bereich 20 bis 350°C) ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen blauleuchtenden und grünleuchtenden Zentren entspricht, das sich mit steigender Temperatur zugunsten der grünleuchtenden Zentren verschiebt und bei schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur einfrieren läßt. Dieses Ergebnis erhielten wir mit Phosphoren, die in Quarzröhrchen eingeschmolzen waren. Der Gleichgewichtszustand war hierbei von beiden Seiten erreichbar, d.h. er war unabhängig davon, ob man von tiefen Temperaturen (d.h. vom blauleuchtenden Zustand) kommend oder von hohen Temperaturen (d.h. vom grünleuchtenden Zustand) kommend, die betreffende Temperatur erreichte.

Die in der vorliegenden Arbeit mitzuteilenden Versuche ergaben, daß man dieses wahre, von beiden Seiten erreichbare Gleichgewicht nur bei den eingeschmolzenen Phosphoren erhält („Methode B“ in Kapitel 1). In Fig. 2 ist eine solche Gleichgewichtskurve für das „Präparat I“ wiedergegeben.

Benutzt man aber die Methode A, d.h. tempert man den Phosphor in dünner Schicht in einem großen evakuierten Glaskolben (dessen Wände nicht beheizt sind), so kann man zwar die Umwandlung blau \rightarrow grün erhalten, nicht aber die Rückbildung grün \rightarrow blau. Bei Anwendung der Methode A treten also gewisse irreversible Prozesse ein. Sie sind verbunden mit dem Abdampfen gewisser Bestandteile oder Reaktionsprodukte aus dem Präparat. Dieses Abdampfen ist besonders stark und

sogar visuell beobachtbar, wenn man den Phosphor mit etwas NH_4Cl versetzt („Präparat II“ vgl. Kapitel 1). Man beobachtet dann beim Tempern die Bildung eines gelben Niederschlages am kälteren Teil des Gefäßes. Es handelt sich hier offenbar um eine Wirkung von Cl. Schon früher haben RIEHL und ORTMANN² beim Tempern von ZnS-Phosphoren unter HCl-Dampf solche Effekte (Abdampfen von Schwefel und Zn-Überschußbildung im verbleibenden ZnS) beobachtet. Wir sind jetzt dabei, diese Effekte quantitativ zu untersuchen, um ihren wahren Chemismus aufzuklären. Darüber wird später gesondert berichtet werden. Auf jeden Fall ist schon jetzt sicher, daß eine solche entschwefelnde, „reduzierende“ Wirkung chloridischer Agenzien neben der trivialen chlorierenden Wirkung wirklich existiert. Die Aufklärung des Mechanismus dieses, merkwürdigen Prozesses dürfte sehr wichtig für die endgültige Klarstellung der Rolle des Chlors bei der Bildung von ZnS-Phosphoren sein.

Bevor wir auf das Hauptthema dieser Arbeit, nämlich die *reversiblen*, nicht durch äußere chemische Einwirkungen bedingten grün \rightleftharpoons blau-Umwandlungen näher eingehen, seien noch einige Beobachtungen über den irreversiblen, chemisch bedingten Effekt mitgeteilt.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, wirkt sich die Anwesenheit eines chloridischen Agens (NH_4Cl) sehr stark auf die blau \rightarrow grün-Umwandlung aus. Die Kurven in Fig. 3 stellen den zeitlichen Verlauf der blau \rightarrow grün-Umwandlung bei verschiedenen Temperaturen dar, und zwar einmal für das Präparat I (blauleuchtendes ZnS(Cu) ohne beigemischtes NH_4Cl),

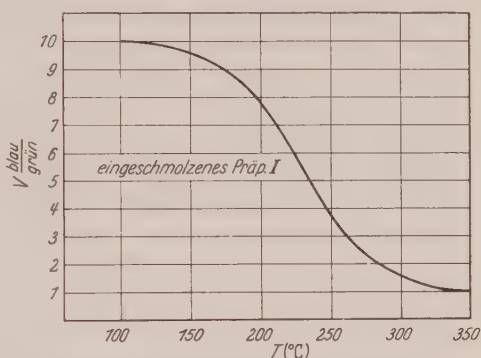


Fig. 2. Gleichgewichtswerte des blau/grün-Verhältnisses für verschiedene Temperaturen

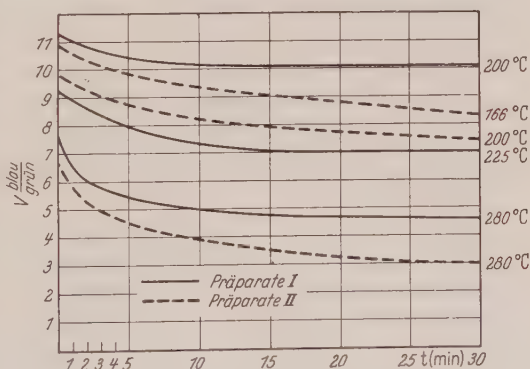


Fig. 3. Abhängigkeit des blau/grün-Verhältnisses von der Erhitzungszeit

das andere Mal für das Präparat II (derselbe Phosphor mit beigemischtem NH_4Cl). Die Temperung erfolgte in beiden Fällen nach der „Methode A“ (vgl. Kapitel 1), d. h. so, daß ein irreversibles Wegdampfen der oben erwähnten Reaktionsprodukte möglich war. Man sieht aus den Kurven, daß beim NH_4Cl -freien Phosphor nach etwa 20 min sich ein stationäres blau/grün-Verhältnis einstellt, beim NH_4Cl -haltigen aber dieses Verhältnis sich mit der Zeit immer weiter zugunsten der grünleuchtenden Zentren verschiebt. Auch schon gleich zu Beginn des Temperns erkennt man die Wirkung des chloridischen Agens, das die Bildung grünleuchtender Zentren fördert. Dies ist eine an sich schon länger bekannte Auswirkung des Chlors (vgl. Zitate 1. und 2). (Daß die Kurven in Fig. 3 nicht, wie zu erwarten ist, von einem Punkt, dem Intensitätsverhältnis $V_{\text{bl.}/\text{gr.}}$ für 20°C , ausgehen, liegt daran, daß die Zeit vom Erreichen der entsprechenden Temperatur aus gemessen wurde, d. h. die Aufheizzeit nicht berücksichtigt ist.)

Führt man die Temperung und die nachfolgende Abkühlung so durch, daß die abgedampften Reaktionsprodukte beim Abkühlen wieder zum Phosphor zurückkehren können, so findet auch beim NH_4Cl -haltigen Phosphor („Präparat II“) eine Rückreaktion statt. Es sei folgender Versuch hierzu beschrieben. 1 g des Präparats II wurde unter Vakuum in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen und 60 min bei 340° getempert. Schon nach wenigen Minuten zeigte sich ein gelber Niederschlag am oberen kälteren Ende des Röhrchens. Hiernach wurde das ganze Röhrchen in ein Uconbad von 120°C getan. Die Rückreaktion grün \rightarrow blau fand statt, und der gelbe Niederschlag verschwand. Entfernte man aber vorher den gelben Niederschlag, so fand die Rückreaktion im 120°C -Bad nicht statt.

Beim NH_4Cl -freien Phosphor (Präparat I) beobachtet man keinerlei visuell wahrnehmbare Anzeichen eines Abdampfens irgendwelcher Produkte. Da jedoch nach Tempern dieses Phosphors im Vakuum keine Rückreaktion grün \rightarrow blau mehr möglich ist, so ist anzunehmen, daß auch hier beim Tempern im Vakuum in einem gewissen Umfang eine bleibende chemische Veränderung abläuft, an der vermutlich der auch in diesem Präparat vorhandene (in Kapitel 1 angegebene) Cl-Gehalt beteiligt ist. Verhindert man aber diese chemische Veränderung, indem man den Phosphor in ein Quarzröhrchen einschmilzt, so läuft die blau \rightleftharpoons grün-Umwandlung völlig reversibel und beliebig oft wiederholbar ab.

Dieser reversiblen, von der Anwesenheit irgendwelcher äußeren chemischen Agenzien völlig unabhängiger grün \rightleftharpoons blau-Umwandlung wollen wir uns nun zuwenden.

Besondere Versuche haben gezeigt, daß bei der blau \rightarrow grün-Umwandlung es sich nicht um ein Abwandern des Cu zur makroskopischen

Kristalloberfläche handelt. Wenn man nämlich nach einer blau \rightarrow grün-Umwandlung die äußeren Partien der Körner ablöst, so kann hiernach dennoch die Rückreaktion grün \rightarrow blau stattfinden. Also wird das bei der blau \rightarrow grün-Umwandlung von den Zentren abdissoziierte Cu nicht etwa an den Kristalloberflächen, sondern irgendwo im Kristallinnern gespeichert.

b) Bestimmung der Reaktionsenthalpie der reversiblen blau-grün-Umwandlung. Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie setzen wir voraus, daß die blau \rightleftharpoons grün-Umwandlung nach folgendem Reaktionsschema verläuft:



Hier ist

AB = das blauleuchtende „Assoziat“ zwischen einem Cu^+ -Ion auf Gitterplatz und einem Cu^+ -Ion auf benachbartem Zwischenplatz;

A = grünleuchtendes Zentrum, d. h. ein Cu^+ -Ion auf Gitterplatz *ohne* ein Cu^+ -Ion auf benachbartem Zwischengitterplatz;

B = abdissoziiertes, nicht neben dem Cu^+ -Gitterion befindliches Cu^+ -Zwischengitterion (es mag sich auf einem entfernteren Zwischengitterplatz befinden oder an irgendeiner Störstelle, etwa in einer Versetzung angelagert oder irgendwo chemisch — etwa als CuCl oder Cu_2S — gebunden sein).

Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A] \cdot [B] - k_2[AB] = 0 \quad (2)$$

wo k_1 und k_2 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildung und den Zerfall von AB sind.

Es gilt ferner

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{-\frac{\Delta Q}{RT}} \quad (3)$$

oder mit Gl. (2)

$$\ln \left(\frac{[AB]}{[A] \cdot [B]} \right) = \text{const} - \frac{\Delta Q}{RT}. \quad (4)$$

Während man das Verhältnis $\frac{[AB]}{[A]}$ als gleich (oder zumindest proportional) dem beobachtbaren Intensitätsverhältnis der blauen Bande zu der grünen Bande setzen kann, ist die Größe $[B]$ nicht direkt meßbar. Da bei unserem Phosphor das blau/grün-Verhältnis sich unterhalb 100°C kaum noch verschiebt (s. Fig. 2), so muß man annehmen, daß bei 20°C praktisch alles vorhandene B mit Cu^+ -Gitterionen zu blauleuchtenden Zentren assoziiert ist. Für höhere Temperaturen gilt also

$$[B] \approx [AB]_{20^\circ} - [AB]. \quad (5)$$

Setzt man diesen Wert von $[B]$ in Gl. (4) ein, so erhält man

$$\ln \left\{ \frac{[AB]}{[A]} \cdot \frac{1}{[AB]_{20^\circ} - [AB]} \right\} = \text{const} - \frac{\Delta Q}{RT}. \quad (6)$$

Der Faktor $\frac{1}{[AB]_{20^\circ} - [AB]}$ erfordert die Kenntnis der absoluten Intensität der blauen Bande einmal bei einem Gleichgewichtszustand, der einer hinreichend tiefen Temperatur, etwa 20°C entspricht, und einmal beim Gleichgewichtszustand, der der betreffenden (variablen) Temperatur entspricht. (In beiden Fällen bei Zimmertemperatur und bei feststehender, möglichst hoher Anregungsintensität beobachtet.)

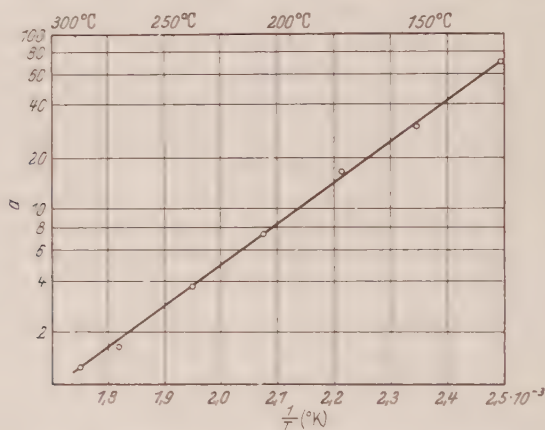


Fig. 4. Diagramm von $\ln \left\{ \frac{[AB]}{[A]} \cdot \frac{1}{[AB]_{20^\circ} - [AB]} \right\}$ nach Gl. (6) gegen $1/T$

Trägt man nun $\ln \left\{ \frac{[AB]}{[A]} \cdot \frac{1}{[AB]_{20^\circ} - [AB]} \right\}$ aus Gl. (6) gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade (Fig. 4) und aus deren Neigung den Wert für ΔQ . Es ergibt sich die Reaktionsenthalpie

$$\Delta Q = 0,38 \text{ eV}$$

(Temperaturgebiet von 120 bis 300°C).

c) Diskussion des Reaktionsmechanismus der reversiblen blau-grün-Umwandlung. Im Vorangehenden haben wir uns auf die Annahme beschränkt, daß die Umwandlung blau \rightarrow grün auf einem Abdissoziieren (Abwandern) der Cu^+ -Zwischengitterionen von den Cu^{2+} -Gitterionen beruht. Wir haben jedoch keine speziellen Annahmen darüber gemacht oder diskutiert, was mit den abgewanderten Cu^+ -Zwischengitterionen geschieht. Hierüber kann man verschiedene Vermutungen machen. Es könnte sein, daß die abgewanderten Cu^+ -Ionen im Zwischengitter verteilt bleiben, jedoch nicht an Stellen, die den Cu^{2+} -Gitterionen benachbart sind, sondern an sonstigen, entfernteren Stellen. Es kann aber auch sein,

daß die abgewanderten Cu^+ -Ionen an irgendwelchen singulären Stellen des Kristalls, etwa an Versetzungen eingefangen und gespeichert werden. (Daß die Speicherung nicht an der Makro-Oberfläche der Kristalle stattfindet, haben wir schon durch die in Kapitel 2a erwähnten Versuche bewiesen.) Denkbar ist auch eine Speicherung durch Austausch der Cu^+ -Ionen gegen Zn^{2+} -Ionen an Versetzungen oder an einer dort befindlichen Fremdverbindung (etwa gemäß $2\text{Cu}^+ + \text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuCl} + \text{Zn}^{2+}$). Dieser letztere, schon in der Arbeit von RIEHL und ORTMANN³ vorgeschlagene Speicherungsmechanismus würde verständlich machen, wie nach Abwanderung der Cu^+ -Zwischengitterionen die Ladungskompensation erhalten bleibt: als Ladungskompensatoren wirken jetzt statt der abgewanderten Cu^+ -Zwischengitterionen die zugewanderten Zn^{2+} -Zwischengitterionen.

Wenn eine Speicherung der abgewanderten Cu^+ -Zwischengitterionen nicht stattfinden würde, sondern nur eine statistische Verteilung dieser Ionen über beliebige Zwischengitterplätze, so wäre die blau \rightleftharpoons grün-Umwandlung eine sog. „homogene Reaktion“.

Wir sind zur Zeit dabei, zu prüfen, ob die experimentellen Tatsachen mit der Vorstellung von einer „homogenen Reaktion“ vereinbar sind.

Autorenverzeichnis des 163. Bandes

- ABONYI, I. s. SZABÓ, J. S. 535
- AGARWAL, DESH BANDHU, Hall Mobility of Degenerate Semiconductors. S. 207
- ANANTHANARAYANAN, V., Raman Spectra of Crystalline Double Sulphates. S. 144
- BAUMANN, F., Lichtelektrische Messungen an stark gestörten Zinn-, Blei- und Cadmiumschichten. S. 377
- BEHRENS, E., Über die Energiebänder der Kettengitter vom Selen-Typ. S. 140
- BEST, K.-J., Über die optische Absorption von Schichten aus PbCl_2 und des Systems TlCl-KCl . S. 309
- BLICKS, H., N. RIEHL und R. SIZMANN, Reversible Leuchtzentren-Umwandlungen in ZnS -Phosphoren. S. 594
- BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER, J. RADELOFF und E. GERDAU, Das gyromagnetische Verhältnis des 137 keV Rotationsniveaus von Os^{186} . S. 1
- BÖCKMANN, K. s. KALVIUS, M., P. KIENLE und H. EICHER S. 87
- BOERSCH, H., W. RAITH und M. REHMET, Die Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Änderungen beim Optischen Pumpen mit der Natrium- D_1 -Linie. S. 197
- BROSS, H., und TH. RICKER, Experimentelle Bestimmung der galvanomagnetischen Konstanten von Kupfer-Einkristallen. S. 489
- DERNER, P., und E. KAPPLER, Zum Temperaturwechselversuch bei der plastischen Verformung der kubisch-flächenzentrierten Metalle. S. 62
- DIBERN, U., Untersuchung der Elektronenkomponente von Einzellawinen mit dem Photomultiplier. S. 582
- DIETZE, H.-D., und H. THOMAS, Bloch- und Néel-Wände in dünnen ferromagnetischen Schichten. S. 523
- DRECHSLER, W., und G. GRÄFF, Bestimmung von Moleküleigenschaften des $\text{Ti}^{205}\text{F}^{19}$ aus kombinierten Stark-Zeeman-Effekt-Messungen mit der Molekularstrahl-Methode. S. 165
- EICHER, H. s. KALVIUS, M., P. KIENLE und K. BÖCKMANN. S. 87
- FICK, E., Grundlagen der Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. I. S. 481
- FISCHER, F., Thermolumineszenz von KCl und NaCl nach Röntgen- und UV-Bestrahlung bei Heliumtemperatur. S. 401
- FLAMMERSFELD, A. s. HECKMANN, P. H., K. GUBERNATOR und J. PÖYHÖNEN. S. 451
- FRAGSTEIN, C. v. s. RÖMER, H. S. 27
- GEICK, R., Dispersionsmessungen an CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung. S. 499
- GERDAU, E. s. BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER und J. RADELOFF. S. 1
- GRÄFF, G. s. DRECHSLER, W. S. 165
- GUBERNATOR, K. s. HECKMANN, P. H., J. PÖYHÖNEN und A. FLAMMERSFELD. S. 451
- GÜNTHER, C. s. BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, J. RADELOFF und E. GERDAU. S. 1
- HAJDU, J., Zur Theorie der magnetischen Widerstandsänderung III. S. 108
- HECKMANN, P. H., K. GUBERNATOR, J. PÖYHÖNEN und A. FLAMMERSFELD, Kern-Isomerie bei In^{116} . S. 451
- HEINLOTH, K., Streuung subthermischer Neutronen an H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 . S. 218
- HENNING, J. J., Zur Analytizität der Streuamplitude und Unitarität des Streuoperators bei der π - π -Wechselwirkung. S. 211

- HOEFT, J., Das Mikrowellenrotationspektrum des Indiummonochlorids. S. 262
- HÖNL, H., und CH. SOERGEL-FABRICIUS, Coriolis-Kräfte im Einstein-Kosmos und das Machsche Prinzip. S. 571
- HUBER, H., Bremsstrahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome. S. 382
- HUNGER, K., und R. W. LARENZ, Das Mikrofeld im Plasma. S. 245
- KALVIUS, M., P. KIENLE, K. BÖCKMANN und H. EICHER, Hyperfeinstrukturaufspaltung von rückstoßfreien γ -Linien: II. Das 8,42 keV-Niveau in Tm^{169} . S. 87
- KAPLER, E. s. DERNER, P. S. 62
- KIENLE, P. s. KALVIUS, M., K. BÖCKMANN und H. EICHER. S. 87
- KÖRNER, H.-J. s. BODENSTEDT, E., G. STRUBE, C. GÜNTHER, J. RADELOFF und E. GERDAU. S. 1
- KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften dielektrischer Schichten mit kleinen Homogenitätsstörungen. S. 539
- — und H. LEYENDECKER, Optische Untersuchungen des Aufbaus von Kryolith-Aufdampfschichten. S. 557
- KRAUS, K., Über die Energie-Impuls-Objekte des Gravitationsfeldes. S. 240
- KREBS, K. s. KOPPELMANN, G. S. 539
- s. KOPPELMANN, G., und H. LEYENDECKER. S. 557
- KRIMMEL, E., Elektronen-Interferenzen in der Umgebung der Brennnlinie einer magnetischen Quadrupollinse. S. 339
- s. LENZ, F. S. 356
- KUNDT, W., The Plane-fronted Gravitational Waves S. 77
- LARENZ, R. W. s. HUNGER, K. S. 245
- LASSEN, L., Die Anlagerung von Zerfallsprodukten der natürlichen Emanationen an elektrisch geladene Aerosole (Schwebstoffe). S. 363
- LENZ, F., und E. KRIMMEL, Die allgemeine Intensitätsverteilung in der kohärent ausgeleuchteten Umgebung einer Kaustikfläche. S. 356
- LEYENDECKER, H. s. KOPPELMANN, G., und K. KREBS. S. 557
- MITTENDORF, H., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. IV. Die Systeme KCl/TlCl und RbCl/TlCl . S. 321
- NÄBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des Beginns der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung unter der Wirkung eines überkritischen Magnetfelds bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Feldes. S. 119
- NARAYANAN, P. S., and K. VEDAM, Raman Spectrum of Strontium Titanate. S. 158
- OBENSHAIN, F. E. s. WEGENER, H. H. F. S. 17
- ORT, W., Zum Widerstandsverhalten sehr dünner Wismutschichten, insbesondere bei der Adsorption von Sauerstoff. S. 230
- PETZOLD, J., Einige Bemerkungen zur Theorie des Mößbauer-Effektes S. 71
- PÖYHÖNEN, J. s. HECKMANN, P. H., K. GUBERNATOR und A. FLAMMERSFELD. S. 451
- RADELOFF, J. s. BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER und E. GERDAU. S. 1
- RAITH, W., Zur Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Messungen beim Optischen Pumpen. S. 467
- s. BOERSCH, H., und M. REHMET. S. 197
- RAMASWAMY, K. s. VENKATESWARLU, K. S. 457, 463
- REHMET, M. s. BOERSCH, H., und W. RAITH S. 197
- REINSCH, CHR., Messung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und des mittleren logarithmischen Energieverlustes bei der Streuung langsamer Neutronen an Wasser und Eis. S. 424
- RICKER, TH. s. BROSS, H. S. 489
- RIEHL, N. s. BLICKS, H., und R. SIZMANN. S. 594
- RÖMER, H., und C. v. FRAGSTEIN, Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsquotienten von kolloidalem Gold. Ein Beitrag zur „Anomalie der optischen Konstanten“. S. 27
- SAUERMANN, G., Zur Behandlung des Mehrkörperproblems der Festkörperphysik. S. 435

- SCHÖNHOFER, A., Zur Theorie des Exzitons S. 277
- SCHULZ, K., Gruppentheoretische Behandlung der Aufspaltung von Kristalltermen vermöge der Wechselwirkung äquivalenter Gitterteilchen. S. 293
- SCHWAGER, E. A., Zur Elektrolumineszenz von ZnS/ZnO-Schmelzlingen. S. 44
- SEILER, H., Elektronenausbeute bei Lithium-Ionenbeschuß von Bildwandlerflächen. S. 56
- SIZMANN, R. s. BLICKS, H., und N. RIEHL. S. 594
- SOERGEL-FABRICIUS, CH. s. HÖNL, H. S. 571
- STEINMANN, W., Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten. S. 92
- STRUBE, G. s. BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, C. GÜNTHER, J. RADELOFF und E. GERDAU. S. 1
- SZABÓ, J., und I. ABONYI, Magneto-hydrodynamische Wellen in zylindrischen Wellenleitern und in torusförmigem Resonator. S. 535
- THOMAS, H. s. DIETZE, H.-D. S. 523
- VEDAM, K. s. NARAYANAN, P. S. S. 158
- VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY, Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part I (Liquids). S. 457
- — Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part II (Associative Liquids and Molten Substances). S. 463
- WEGENER, H. H. F., and F. E. OBENSCHAIN, Mössbauer Effect for Ni^{61} with Applied Magnetic Fields. S. 17

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

163. BAND, 1. HEFT

MIT 44 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 10. MAI 1961)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83 319
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Fernsprecher 27901, Fernschreibnummer 04-61 723

163. Band	Inhalt	1. Heft Seite
BODENSTEDT, E., H.-J. KÖRNER, G. STRUBE, C. GÜNTHER, J. RADELOFF und E. GERDAU, Das gyromagnetische Verhältnis des 137 keV Rotationsniveaus von Os ¹⁸⁶ . Mit 9 Figuren im Text		1
WEGENER, H.H.F., and F.E. OBENSHAIN, Mössbauer Effect for Ni ⁶¹ with Applied Magnetic Fields. With 5 Figures in the Text.		17
RÖMER, H., und C. v. FRAGSTEIN, Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsquotienten von kolloidalem Gold. Ein Beitrag zur „Anomalie der optischen Konstanten“. Mit 6 Figuren im Text		27
SCHWAGER, E.A., Zur Elektrolumineszenz von ZnS/ZnO-Schmelzlingen. Mit 4 Figuren im Text.		44
SEILER, H., Elektronenausbeute bei Lithium-Ionenbeschuß von Bildwandlerflächen. Mit 6 Figuren im Text		56
DERNER, P., und E. KAPPLER, Zum Temperaturwechselversuch bei der plastischen Verformung der kubisch-flächenzentrierten Metalle. Mit 5 Figuren im Text		62
PETZOLD, J., Einige Bemerkungen zur Theorie des Mößbauer-Effektes		71
KUNDT, W., The Plane-fronted Gravitational Waves		77
KALVIUS, M., P. KIENLE, K. BÖCKMANN und H. EICHER, Hyperfeinstrukturaufspaltung von rückstoßfreien γ -Linien: II. Das 8,42 keV-Niveau in Tm ¹⁶⁹ . Mit 1 Figur im Text		87
STEINMANN, W., Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten. Mit 8 Figuren im Text		92
HAJDU, J., Zur Theorie der magnetischen Widerstandsänderung III		108

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

163. BAND, 2. HEFT

MIT 44 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 31. MAI 1961)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. A. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung nach Maßgab der eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—. Die Zeitschrift für Physik is durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommen die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83 319
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Fernsprecher 27901, Fernschreibnummer 04-61 723

163. Band

Inhalt

2. Heft Seite

NÄBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des Beginns der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung unter der Wirkung eines überkritischen Magnetfeldes bei verschiedenen Einschaltgeschwindigkeiten des Feldes. Mit 8 Figuren im Text	119
BEHRENS, E., Über die Energiebänder der Kettengitter vom Selen-Typ. Mit 4 Figuren im Text	140
ANANTHANARAYANAN, V., Raman Spectra of Crystalline Double Sulphates. With 3 Figures in the Text	148
NARAYANAN, P. S., and K. VEDAM, Raman Spectrum of Strontium Titanate. With 1 Figure in the Text	153
DRECHSLER, W., and G. GRÄFF, Bestimmung von Moleküleigenschaften des $Tl^{205}F^{19}$ aus kombinierten Stark-Zeeman-Effekt-Messungen mit der Molekularstrahl-Methode. Mit 9 Figuren im Text	16
BOERSCH, H., W. RATH und M. REHMET, Die Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Änderungen beim Optischen Pumpen mit der Natrium- D_1 -Linie. Mit 4 Figuren im Text	19
AGARWAL, DESH BANDHU, Hall Mobility of Degenerate Semiconductors. With 1 Figure in the Text	20
HENNING, J. J., Zur Analytizität der Streuamplitude und Unitarität des Streuoperators bei der π - π -Wechselwirkung. Mit 1 Figur im Text	21
HEINLOTH, K., Streuung subthermischer Neutronen an H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 . Mit 6 Figuren im Text	21
ORT, W., Zum Widerstandsverhalten sehr dünner Wismutschichten, insbesondere bei der Adsorption von Sauerstoff. Mit 7 Figuren im Text	23
KRAUS, K., Über die Energie-Impuls-Objekte des Gravitationsfeldes	24

AUG 2 - 1961

Postverlagsort Berlin

ly - chem

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

163. BAND, 3. HEFT

MIT 51 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 8. JUNI 1961)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II, Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die *Literaturhinweise* sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83 319
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Fernsprecher 27901, Fernschreibnummer 04-61 723

163. Band	Inhalt	3. Heft
		Seite
HUNGER, K., und R.W. LARENZ, Das Mikrofeld im Plasma. Mit 1 Figur im Text . . .		245
HOEFT, J., Das Mikrowellenrotationsspektrum des Indiummonochlorids. Mit 4 Figuren im Text.		262
SCHÖNHOFER, A., Zur Theorie des Exzitons		277
SCHULZ, K., Gruppentheoretische Behandlung der Aufspaltung von Kristalltermen vermöge der Wechselwirkung äquivalenter Gitterteilchen. Mit 1 Figur im Text . . .		293
BEST, K.-J., Über die optische Absorption von Schichten aus PbCl_2 und des Systems TlCl-KCl . Mit 10 Figuren im Text		309
MITTENDORF, H., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. IV. Die Systeme KCl/TlCl und RbCl/TlCl . Mit 12 Figuren im Text		321
KRIMMEL, E., Elektronen-Interferenzen in der Umgebung der Brennnlinie einer magnetischen Quadrupollinse. Mit 18 Figuren im Text		339
LENZ, F., und E. KRIMMEL, Die allgemeine Intensitätsverteilung in der kohärent ausgeleuchteten Umgebung einer Kaustikfläche. Mit 5 Figuren im Text		356

y. - chem

AUG 21 1961
Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

163. BAND, 4. HEFT

MIT 55 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. JUNI 1961)

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;
Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die *Literaturhinweise* sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83 319
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Fernsprecher 27901, Fernschreibnummer 04-61 723

163. Band

Inhalt

4. Heft

	Seite
LASSEN, L., Die Anlagerung von Zerfallsprodukten der natürlichen Emanationen an elektrisch geladene Aerosole (Schwebstoffe). Mit 2 Figuren im Text	363
BAUMANN, F., Lichtelektrische Messungen an stark gestörten Zinn-, Blei- und Cadmiumschichten. Mit 3 Figuren im Text	377
HUBER, H., Bremsstrahlung von Elektronen im Feld neutraler Atome. Mit 5 Figuren im Text	382
FISCHER, F., Thermolumineszenz von KCl und NaCl nach Röntgen- und UV-Bestrahlung bei Heliumtemperatur. Mit 20 Figuren im Text	401
REINSCH, CHR., Messung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und des mittleren logarithmischen Energieverlustes bei der Streuung langsamer Neutronen an Wasser und Eis. Mit 7 Figuren im Text	424
SAUERMANN, G., Zur Behandlung des Mehrkörperproblems der Festkörperphysik. Mit 1 Figur im Text	435
HECKMANN, P. H., K. GUBERNATOR, J. PÖYHÖNEN und A. FLAMMERSFELD, Kern-Isomerie bei In^{116} . Mit 2 Figuren im Text	451
VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY, Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part I (Liquids)	457
VENKATESWARLU, K., and K. RAMASWAMY, Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part II (Associative Liquids and Molten Substances)	463
RAITH, W., Zur Bestimmung der Spin-Polarisation aus Transparenz-Messungen beim Optischen Pumpen. Mit 4 Figuren im Text	467
FICK, E., Grundlagen der Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. I. Mit 2 Figuren im Text	481
BROSS, H., und TH. RICKER, Experimentelle Bestimmung der galvanomagnetischen Konstanten von Kupfer-Einkristallen. Mit 9 Figuren im Text	489

y-chem

AUG 28 1961
Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

163. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 50 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 10. JULI 1961)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1961

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß *völlig druckfertig und gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die *Literaturhinweise* sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83 319
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Fernsprecher 27901, Fernschreibnummer 04-61 723

163. Band	Inhalt	5. (Schluß-)Heft Seite
GEICK, R., Dispersionsmessungen an CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung. Mit 11 Figuren im Text		499
DIETZE, H.-D., und H. THOMAS, Bloch- und Néel-Wände in dünnen ferromagnetischen Schichten. Mit 4 Figuren im Text		523
SZABÓ, J., und I. ABONYI, Magnetohydrodynamische Wellen in zylindrischen Wellenleitern und in torusförmigem Resonator		535
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften dielektrischer Schichten mit kleinen Homogenitätsstörungen. Mit 10 Figuren im Text		539
KOPPELMANN, G., K. KREBS und H. LEYENDECKER, Optische Untersuchungen des Aufbaus von Kryolith-Aufdampfschichten. Mit 10 Figuren im Text		557
HÖNL, H., und CH. SOERGEL-FABRICIUS, Coriolis-Kräfte im Einstein-Kosmos und das Machsche Prinzip. Mit 1 Figur im Text		571
DIBBERN, U., Untersuchung der Elektronenkomponente von Einzellawinen mit dem Photomultiplier. Mit 10 Figuren im Text		582
BLICKS, H., N. RIEHL und R. SIZMANN, Reversible Leuchtzentren-Umwandlungen in ZnS-Phosphoren. Mit 4 Figuren im Text		594
Autorenverzeichnis		604